Über Sulfinsäurederivate von Organosilicium- und -Germaniumverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Konrad Schardt
aus Michelau/Ofr.

1974

74 344

Über Sulfinsäurederivate von Organosilicium- und -Germaniumverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Konrad Schardt

aus Michelau/Ofr.

1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	3o. Juli 1974
Dekan:	Prof. Dr. E. Bayer
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Rüdorff

Die vorliegende Arbeit wurde am
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer
Herrn Prof. Dr. E. Lindner
bin ich für wertvolle Anregungen, sowie für die Diskussion der IR- und Raman-Spektren und vor allem für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen dankbar.

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546528_0026

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
	Einleitung	1
	Allgemeiner Teil	2
1.	Prinzipielles zu den Bindungsverhältnissen des Germaniums mit anderen Elementen	2
2.	Sulfinsäuren, Sulfinsäureester und die Silbersalze der Sulfinsäuren	5
3.	Triorgano-IVa-Element-Sulfinsäureester	7
3.1.	Darstellung und Eigenschaften	7
3.2.	Diskussion der ^{1}H-NMR-Spektren	14
3.3.	Diskussion der Massenspektren	19
3.4.	Diskussion der IR- und Raman-Spektren	24
4.	Diorganogermaniumdisulfinsäureester	31
4.1.	Darstellung und Eigenschaften	31
4.2.	Diskussion der ^{1}H-NMR- und Massenspektren	33
4.3.	Diskussion der IR- und Raman-Spektren	35
5.	Organogermaniumtrisulfinsäureester	39
5.1.	Darstellung und Eigenschaften	39
5.2.	Diskussion der ^{1}H-NMR- und Massenspektren	41
5.3.	Diskussion der IR- und Raman-Spektren	45
6.	Bemerkungen zu den Versuchen der Spaltung der Ge-C-Bindung mit Schwefeldioxid	48
	Experimenteller Teil	5o
	Allgemeine Vorbemerkungen	5o
	1. Arbeitsmethodik	5o
	2. Darstellung der Ausgangsmaterialien	5o
	3. Bemerkungen zu den Analysen	53
	4. Bemerkungen zu den Messungen	53

Seite

1. Triorgano-IVa-Element-Sulfinsäureester

1.1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = Ge, Si, C) 53

1.1.1. $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$ 54

1.1.2. $(CH_3)_3SiO_2SCH_3$ 54

1.1.3. $(CH_3)_3CO_2SCH_3$ 55

1.2. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(C_6H_5)_3ElO_2SC_6H_5$ (El = Ge, Si, C) 55

1.2.1. $(C_6H_5)_3GeO_2SC_6H_5$ 55

1.2.2. $(C_6H_5)_3SiO_2SC_6H_5$ 56

1.2.3. $(C_6H_5)_3CSO_2C_6H_5$ 56

1.3. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ und heterogen zusammengesetzter Germaniumsulfinsäureester 56

1.3.1. $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ 57

1.3.2. $(C_2H_5)_3GeO_2SC_6H_5$ 57

1.3.3. $(C_2H_5)_3Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)$ 57

1.3.4. $(CH_3)_3GeO_2SC_6H_5$ 58

1.3.5. $(C_6H_5)_3GeO_2SCH_3$ 58

1.3.6. $(C_6H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ 58

1.3.7. $(C_6H_5)_3Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)$ 59

2. Diorganogermaniumdisulfinsäureester 59

2.1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von Diorganogermaniumdisulfinsäureestern 59

2.1.1. $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ 60

2.1.2. $(CH_3)_2Ge(O_2SC_6H_5)_2$ 60

2.1.3. $(CH_3)_2Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)_2$ 60

2.1.4. $(C_6H_5)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ 60

Seite

2.1.5. $(C_6H_5)_2Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)_2$ 61

3. Organogermaniumtrisulfinsäureester 61

3.1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von Organogermaniumtrisulfinsäureestern 61

3.1.1. $CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$ 62

3.1.2. $C_6H_5Ge(O_2SCH_3)_3$ 62

3.1.3. $C_6H_5Ge(O_2SC_2H_5)_3$ 62

4. Versuche zur Darstellung von Germaniumtetrasulfinsäureestern 63

5. Versuche zur SO_2-Einschiebung in Tetraorganogermane 63

Zusammenfassung 65

Literaturverzeichnis 69

EINLEITUNG

Während Sulfinsäureester des Kohlenstoffs[1-11] schon seit langem bekannt und Sulfinato-Komplexe von Zinn[12-29] und Blei[12, 30-33] in zahlreichen ausführlichen Arbeiten beschrieben sind, erschienen über Sulfinsäurederivate von germanium- und siliciumorganischen Verbindungen[34-40] bisher nur wenige Arbeiten. In der vorausgehenden Diplomarbeit[41] führte die Untersuchung der Reaktion von Silbersalzen der Sulfinsäuren mit Triorganogermaniumhalogeniden zu den erstmals dargestellten Triorganogermaniumsulfinsäureestern, welche sich infolge der thermodynamisch stabilen Ge-C-Bindung aber in keinem Falle durch SO_2-Einschiebung in Tetraorganogermane darstellen lassen[14, 41]. Eine Ausnahme stellen hier die schon bei -10°C beobachteten SO_2-Insertion-Reaktionen in Sila- und Germacyclobutane dar[37-40]. Durch die SO_2-Einschiebung wird die im Vierring ursprünglich vorhandene Ringspannung durch Bildung eines Sechsringes vermindert. Um die noch vorhandene Lücke in der Chemie der Sulfinsäurederivate von Triorgano-IVa-Elementen zu schließen, schien es reizvoll, die Silbersalzmethode ganz allgemein auf germanium-, silicium- und kohlenstoffhaltige Systeme anzuwenden, zumal eine ausführliche präparative und spektroskopische Untersuchung dazu geeignet ist, Vergleiche zwischen den IVa-Elementen hinsichtlich ihrer Monosulfinsäurederivate anzustellen.

Ferner bot sich die Gelegenheit, substituierte Organo-

germaniumsulfinsäurederivate der allgemeinen Zusammensetzung $R_xGe(O_2SR)_{4-x}$ (x = 1, 2, 3) mit Hilfe der oben genannten Methode darzustellen. Das besondere Augenmerk galt dabei den Prototypen $(CH_3)_xGe(O_2SCH_3)_{4-x}$, da sich infolge des einfachen Baus dieser Verbindungen strukturelle Untersuchungen bezüglich eines Vergleichs mit den homologen Verbindungen des Zinns und Bleis durchführen lassen sollten.

ALLGEMEINER TEIL

1. Prinzipielles zu den Bindungsverhältnissen des Germaniums mit anderen Elementen

Tab. 1: einige Eigenschaften der Elemente der 4. Hauptgruppe[42].

Element	Elektronenstruktur	Elektronegativität a)	Elektronegativität b)	Kovalenter Radius[c] Å
C	$[He]\ 2s^2 2p^2$	2,5	2,6	0,77
Si	$[Ne]\ 3s^2 3p^2$	1,8	1,9	1,17
Ge	$[Ar]\ 3d^{10} 4s^2 4p^2$	1,8	2,0	1,22
Sn	$[Kr]\ 4d^{10} 5s^2 5p^2$	1,7	1,7	1,40
Pb	$[Xe]\ 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	1,8	1,8	1,54

a) nach Pauling

b) nach Allred und Rochow

c) Kovalente tetraedrische, d.h. sp^3-Radien

Aus Tabelle 1 kann man folgende drei wichtige Unterschiede in den Eigenschaften der Elemente der 4.Hauptgruppe ent-

nehmen:

1. Der große Elektronegativitätssprung zwischen Kohlenstoff und Silicium in beiden Elektronegativitätsskalen
2. Die Verfügbarkeit von d-Orbitalen bei der Ausbildung chemischer Bindungen bei den Elementen Silicium, Germanium, Zinn und Blei
3. Die beiden Sprünge in den Atomradien, zwischen Kohlenstoff und Silicium sowie zwischen Germanium und Zinn

Die Elektronegativitätsskala von Pauling zeigt von Kohlenstoff bis zu Germanium eine stetige Abnahme. Allred und Rochow stellten aufgrund thermodynamischer Daten eine alternierende Elektronegativitätsskala auf, wobei die anomale Reihenfolge auf den Einfluß der bei den Übergangselementen und der Lanthaniden erfolgenden Auffüllung der d- und später der f-Niveaus zurückgeführt wird, die die Abschirmung der Valenzelektronen bei den nachfolgenden Elementen beeinflußt. Da die Elektronegativitäten von Silicium und Germanium relativ gering sind, weisen folglich viele Bindungen dieser Elemente mit stark elektronegativen Elementen einen ziemlich ausgeprägten polaren Charakter auf. Diese Tatsache ist sehr wichtig für die Reaktionsfähigkeit von Metall-Halogen-Bindungen. Da die Ladungstrennung in einer Bindung ein kritischer Faktor darstellt, muß deshalb der Ionencharakter der Bindungen, der sich nach Pauling leicht aus der Elektronegativitätsdifferenz der einzelnen Elemente nach der bekannten Formel[43)] berechnen läßt, berücksichtigt werden, um ihre Reaktivität

gegenüber nukleophilen Teilchen zu deuten. Natürlich spielt hierbei auch die Stärke der kovalenten Einfachbindung eine Rolle, jedoch stellt sie kein Kriterium für die Leichtigkeit der heterolytischen Spaltung von Bindungen dar.

Tab. 2. Ionencharakter der Bindung M-X für M = C, Si, Ge, X = C, Cl, Br, O. (%)

M \ X	C	Cl	Br	O
C	-	6,5	2,5	22,o
Si	12	3o,o	22,o	5o,o
Ge	15	34,5	26,o	55,o

So ist z.B. die Ge-Cl-Bindung, trotz ihrer hohen Bindungsenergie von 85 kcal/Mol wesentlich reaktionsfähiger als die Ge-C-Bindung, weil sie einen viel höheren polaren Charakter aufweist als die Ge-C-Verknüpfung. Das Germanium kann deshalb leichter durch ein nukleophiles Teilchen wie OH^- angegriffen werden.

In den meisten seiner Verbindungen bildet Germanium[44] vier tetraedrisch gerichtete σ-Bindungen (sp^3-Hybrid) zu anderen Elementen aus und es gibt keinerlei Hinweise für die Existenz von p_π-p_π -Doppelbindungen wie es bei Kohlenstoff der Fall ist. In Verbindung mit elektronegativen Elementen kann die Koordinationszahl des Germaniums wie auch bei Silicium auf 6 ansteigen. Beispiele hierfür sind GeF_6^{2-}, $GeCl_6^{2-}$ oder $[(CH_3)_3N]_2GeF_4$. Diese Verbindungen sind oktaedrische, d^2sp^3-hybridisierte Komplexe, in denen alle

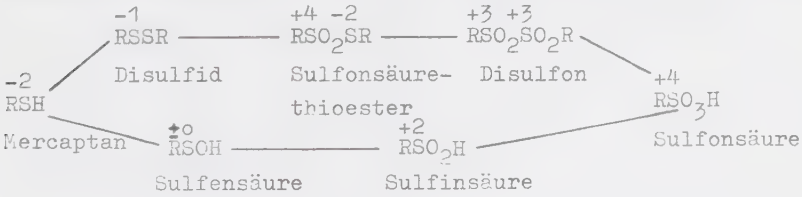
Bindungen zum Germanium hin σ-Symmetrie besitzen. Solche Komplexe mit der Koordinationszahl 6 sind nur deshalb stabil, weil die Elektronendichte am Germanium durch den Elektronenzug der elektronegativen Elemente herabgesetzt wird. In Verbindungen, in denen Germanium direkt an einen aromatischen Ring, eine olefinische bzw. azetylenische Gruppe oder an ein Element, welches über doppelt besetzte nichtbindende p- oder d-Orbitale verfügt, gebunden ist, bietet sich die Möglichkeit einer $d_\pi - p_\pi$ -Rückbindung zu den unbesetzten 4d-Orbitalen des Germaniums an. Diese Bindung kann durch folgende Resonanzstrukturen beschrieben werden:

X = O, N, Hal, $-CH{=}CH_2$, $-C_6H_5$, $-C{\equiv}CH$

Das Ausmaß der π-Bindung hängt natürlich von den relativen Energieinhalten der beteiligten Orbitale und von den Atomradien der mitwirkenden Elemente ab.

2. Sulfinsäuren, Sulfinsäureester und die Silbersalze der Sulfinsäuren

Eine Einordnung der Sulfinsäuren in das Oxydationsstufenschema des Schwefels gibt das folgende Bild:



Sulfinsäuren sind stabiler als Sulfensäuren und können unter gewissen Bedingungen isoliert werden. Die niedermolekularen aliphatischen Glieder stellen viskose Öle dar, welche zur raschen Zersetzung neigen. Sie werden gewöhnlich in Form ihrer Salze isoliert, die beträchtlich stabiler sind als die freien Säuren. Im allgemeinen sind aromatische Sulfinsäuren stabiler als ihre aliphatischen Analoga. Sie werden bequem durch Ansäuern ihrer wässrigen Salzlösungen erhalten[45]. Sulfinsäuren und auch ihre Salze oxydieren sich langsam an der Luft zur entsprechenden Sulfonsäure. Ihre Acidität ist etwas größer als die der betreffenden Carbonsäuren. Die K_s-Werte von Benzol- und p-Toluolsulfinsäure betragen bei 25°: $2{\cdot}4{\cdot}10^{-2}$. Von den möglichen Darstellungsweisen der Sulfinsäureester des Germaniums - Umsetzung von Organogermaniumhalogeniden, -hydriden und -oxiden mit wasserfreien Sulfinsäuren, Umsetzung von Organogermaniumhydriden, -halogeniden mit Metallsalzen der Sulfinsäuren, Umsetzung von Organogermaniumoxiden mit Sulfinsäureanhydriden - führt die "Silbersalzmethode" in nahezu allen Versuchen zum Erfolg.
Der RSO_2^--Rest kann sich aufgrund seines ambivalenten Charakters mit einem Koordinationszentrum auf vierfache Weise verknüpfen[46]: (a) Sulfinato-S-Komplex, (b) Sulfinato-O-Komplex, (c) Sulfinato-O,O'-Komplex, (d) Sulfinato-O,S-Komplex. Bei den Silbersalzen, die man ganz allgemein durch Umsetzung von Alkalisalzen der Sulfinsäuren mit Silbernitrat in Wasser bei Raumtemperatur erhält, handelt es sich um Komplexe des O,O'-Typs, wie aus der geringen

Frequenzdifferenz der Absorption der symmetrischen und asymmetrischen SO_2-Valenzschwingung hervorgeht. Aufgrund der Schwerlöslichkeit wird eine polymere Struktur vermutet, bei der zwei verschiedene Ag-Atome mit einem RSO_2^--Rest intermolekular verknüpft sind. Zwei O-Atome koordinieren dabei linear ein zentrales Ag^+-Ion. Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß sich die Silbersalze wie schwache Elektrolyte verhalten.

3. Triorgano-IVa-Element-Sulfinsäureester

3.1. Darstellung und Eigenschaften

Sulfinato-Komplexe des allgemeinen Typs R_3PbO_2SR und R_3SnO_2SR, von denen die Methylderivate $(CH_3)_3PbO_2SCH_3$ [30] und $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$ [14,22,26] als Grundkörper dieser Verbindungsklasse aufzufassen sind, sind schon seit einiger Zeit bekannt. Es erschien nun von Interesse, auch die entsprechenden niedrigeren Homologen von Germanium, Silicium und Kohlenstoff darzustellen, um sie hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Strukturen mit den schon bekannten Zinn- und Bleiverbindungen zu vergleichen.
Läßt man hierzu scharf getrocknetes CH_3SO_2Ag auf die Trimethyl-IVa-Element-Halogenide $(CH_3)_3ElX$ (El = Ge, C, X = Br; El = Si, X = Cl) in THF einwirken, so sind bei Raumtemperatur gemäß

$$(CH_3)_3ElX + AgO_2SCH_3 \xrightarrow[THF]{20^\circ} (CH_3)_3ElO_2SCH_3 + AgX \quad (1)$$

tatsächlich die noch unbekannten Sulfinsäureester des Germaniums [47,48], Siliciums und Kohlenstoffs [48] zugänglich.

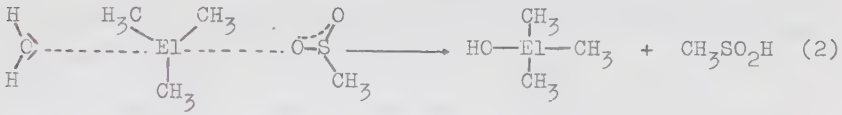
Nach vorsichtiger Aufarbeitung und Hochvakuumdestillation erhält man die drei Ester in 6o-8o proz. Ausbeute. Während $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = Ge, C) klare, farblose, angenehm riechende, im Falle von El = Ge, ziemlich viskose Flüssigkeiten darstellen, die sich in protoneninaktiven Lösungsmitteln leicht lösen, raucht der ebenfalls farblose Ester $(CH_3)_3SiO_2SCH_3$ an der Luft und besitzt einen erstickenden Geruch. Einige weitere charakteristische Eigenschaften dieser Ester und der schon bekannten Sulfinato-Komplexe $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$ und $(CH_3)_3PbO_2SCH_3$ sind in Tabelle 3 vergleichend gegenübergestellt.

Tab. 3. Einige Eigenschaften homologer Sulfinsäurederivate von Gruppe-IVa-Elementen der formalen Zusammensetzung $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$.

Verbindung	Sdp. (°C)	Schmp. (°C)	löslich in
$(CH_3)_3CO_2SCH_3$	26/o.2		allen protonen-inaktiven Lösungsmitteln wie THF, CCl_4, C_6H_6, Aceton
$(CH_3)_3SiO_2SCH_3$	35/o.1		
$(CH_3)_3GeO_2SCH_3$	28-3o/o.o2		
$(CH_3)_3SnO_2SCH_3$		112-113	H_2O, C_2H_5OH, C_6H_6, Halogenkohlenwasserstoffen
$(CH_3)_3PbO_2SCH_3$		123-124	

Die in Tabelle 3 aufgeführten Ester sind ziemlich oxydations- und extrem hydrolyseempfindlich. Die überaus große Empfindlichkeit der Silicium- und Germaniumverbindungen gegenüber

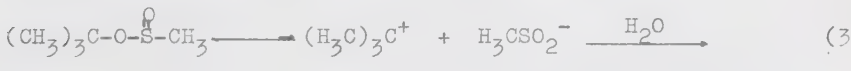
protonenaktiven Lösungsmitteln, welche in der Reihe Si›Ge›C abgestuft ist, läßt sich auf die unbesetzten d-Orbitale der Silicium- und Germaniumatome zurückführen, wodurch leicht Übergangszustände mit dsp^3-Hybridisierung gebildet werden können.



(2)

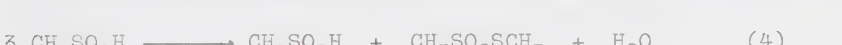
El = Si, Ge

Bei $(CH_3)_3CO_2SCH_3$ dürfte es sich aller Erfahrung nach um eine S_{N1}-Substitutionsreaktion handeln, wobei zunächst eine Spaltung der C-O-Bindung unter Ausbildung des stabilen tert.-Butylcarboniumions anzunehmen ist.



(3)

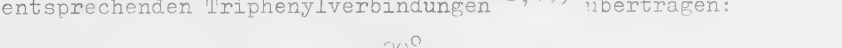
Das gemäß Gl. (2) entstehende Germanol bzw. Silanol geht dann in einer Sekundärreaktion in das entsprechende Hexamethyldigermoxan bzw. -siloxan[14,50] über. Die freiwerdende Methansulfinsäure disproportioniert sich entsprechend[7,51]



(4)

in Methansulfonsäure und den Methanthiosulfonsäure-S-methylester.

Die in Gl. (1) angegebene Methode läßt sich auch auf die entsprechenden Triphenylverbindungen[48,49] übertragen:



(5)

(El = Ge, X = Br; El = Si, C, X = Cl)

Ein Vergleich mit den schon bekannten Zinn- und Blei-komplexen entsprechender Zusammensetzung $(C_6H_5)_3SnO_2SC_6H_5$[23, 27] und $(C_6H_5)_3PbO_2SC_6H_5$[31] erscheint hier ebenfalls reizvoll. Während sich die Silicium- und Germaniumverbindungen wiederum als Ester erweisen, in denen der Sulfinsäurerest über Sauerstoff an die IVa-Elemente gebunden ist, liegt bei El = C ein kristallines, luftstabiles Sulfon vor, welches bereits 1903 von Hallensleben[52] beschrieben wurde. Die Möglichkeit der Delokalisierung der positiven Ladung des $(C_6H_5)_3C^+$-Kations führt hier zu einer Koordinierung des Sulfinatanions über Schwefel. Die Phenylester von Silicium und Germanium erweisen sich im Vergleich zu den Methylderivaten gegenüber Wasser und Luftsauerstoff als wesentlich beständiger, was auf die sterische Hinderung durch die großvolumigen Phenylreste zurückgeführt werden kann. Auffallend sind ihre niedrigen Schmelzpunkte und die gute Löslichkeit in protoneninaktiven Solventien. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 4 miteinander verglichen.

Tab. 4. Einige Eigenschaften homologer Sulfinsäurederivate von Gruppe IVa-Elementen der formalen Zusammensetzung $(C_6H_5)_3ElO_2SC_6H_5$.

Verbindung	Schmp. (°C)	Löslich in
$(C_6H_5)_3CSO_2C_6H_5$	175-176	THF, C_6H_6, wenig löslich in CCl_4
[illegible]	≈44	THF, CCl_4, $CHCl_3$, wenig löslich in Petroläther
$(C_6H_5)_3GeO_2SC_6H_5$	56-58	
[illegible]	[illegible]	schwerlöslich
$(C_6H_5)_3PbO_2SC_6H_5$	-	

Da sich die Silbersalzmethode als elegante Methode zur Darstellung dieser Ester erwies, wurden auf diese Weise weitere Triorganogermaniumsulfinsäureester[48,49] dargestellt:

$$R_3GeBr + AgO_2SR' \xrightarrow[THF]{20^\circ} R_3GeO_2SR' + AgBr \qquad (6)$$

($R = C_2H_5$, $R' = C_2H_5$, C_6H_5, $p\text{-}CH_3C_6H_4$; $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$; $R = C_6H_5$, $R' = p\text{-}CH_3C_6H_4$, CH_3, C_2H_5)

Sie weisen die gleichen Eigenschaften auf wie die bereits beschriebenen Ester, Schmelz- bzw. Siedepunkte und Löslichkeit gehen aus Tabelle 5 hervor.

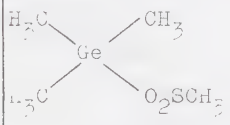
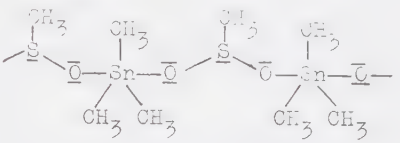
Tab. 5. Schmelz- und Siedepunkte sowie Löslichkeit von $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ sowie einiger heterogener Triorganogermaniumsulfinsäureester

Verbindung	Sdp. (°C)	Schmp. (°C)	löslich in
$(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$	57-58/0.02		THF, Aceton, CCl_4, C_6H_6
$(C_6H_5)_3Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)$		96-97	$CHCl_3$, CCl_4, THF, C_6H_6
$(C_6H_5)_3GeO_2SCH_3$		85	wenig löslich
$(C_6H_5)_3GeO_2SC_2H_5$		61	in Petroläther

$(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ stellt eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar und zeigt eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber protonenaktiven Lösungsmitteln. Der nukleophile Angriff eines Wassermoleküls wird offensichtlich durch die Abschirmung des Germaniums durch die Äthylgruppen erschwert.

Alle diese Verbindungen unterscheiden sich von den Triorganozinn- und -bleisulfinaten in wesentlichen Punkten: Sie zeigen weitaus niedrigere Schmelzpunkte, sind z. T. flüssig, sind leicht flüchtig und lösen sich leicht in den in Tabelle 5 angegebenen organischen Lösungsmitteln. Diese Tatsachen zeigen ein unterschiedliches Strukturprinzip an, das im Falle der Zinn- und Bleiverbindungen auf eine Koordinationspolymerisation zurückzuführen ist. Diese Unterschiede sind in Tabelle 6 an Hand der Prototypen $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$ und $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$ aufgezeigt.

Tab. 6. Vergleich der Eigenschaften von $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$ und $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$

$(CH_3)_3GeO_2SCH_3$	$(CH_3)_3SnO_2SCH_3$
bei Raumtemperatur flüssig	bei Raumtemperatur fest
Sdp.: 28-30/0.02	Schmp.: 112
leicht flüchtig	schwer flüchtig
monomer	polymer
	
Sulfinsäureester	O,O'-Sulfinato-Komplex
Koordinationszahl 4	Koordinationszahl 5
hydrolyseempfindlich	nicht hydrolyseempfindlich

Für den Reaktionsablauf zwischen einem Silbersalz der Sulfinsäuren und einem Organometallhalogenid wird ein S_{N2}-Mechanismus angenommen, der wahrscheinlich nach folgendem Schema verläuft:

In den Lösungsmitteln THF oder Aceton kann gemäß

$$(AgO_2SR)_n \rightleftharpoons n\ AgO_2SR \rightleftharpoons n\ Ag^+ + RSO_2^-$$

eine teilweise Depolymerisation und eine nachfolgende Dissoziation der Bruchstücke angenommen werden. Im Anschluß hieran greift das Sulfinatanion an einem Organometallhalogenid-Molekül unter Ersatz des Halogenid-Ions an, wobei das Gleichgewicht der Reaktion durch das niedrigere Löslichkeitsprodukt des Silberhalogenids vollkommen auf die rechte Seite verschoben wird.

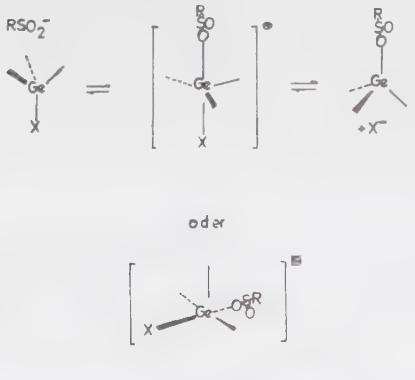


Abb. 1. Möglicher Reaktionsmechanismus zwischen einem Organogermaniumhalogenid und der RSO_2^--Gruppe.

3.2. Diskussion der ^{1}H-NMR-Spektren

Die ^{1}H-NMR-Spektren der drei Verbindungen $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ [El = Ge(vgl. Abb. 2), Si, C] zeigen jeweils zwei scharfe Singuletts mit dem erwarteten Intensitätsverhältnis 3:1 (Lösungsmittel: CCl_4; TMS interner Standard).

Abb. 2. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$ (Lsg. in CCl_4).

In Tabelle 7 sind die chemischen Verschiebungen aller Sulfinsäurederivate des Typs $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = C, Si, Ge, Sn, Pb) vergleichend einander gegenübergestellt.

Tab. 7. Chemische Verschiebungen der Sulfinsäurederivate von IVa-Elementen des Typs $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = C, Si, Ge, Sn[14,22], Pb[33]).

El	$(CH_3)_3El$- τ (ppm)	CH_3SO_2- τ (ppm)
C	8,54	7,49
Si	9,75	7,52
Ge	9,38	7,63
Sn×	9,46	7,74
Pb×	8,52	7,82

×Lsg. $CDCl_3$

Trägt man die τ-Werte aus Tabelle 7 in ein Diagramm (vgl. Abb. 3) ein, so fällt auf, daß sich die $(CH_3)_3Si$-Gruppe durch ein Resonanzsignal bei relativ hohem Feld auszeichnet. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf signifikante Beiträge von d_π -p_π -Wechselwirkungen zwischen unbesetzten d-Orbitalen des Siliciums und den besetzten nichtbindenden p-Orbitalen des Sauerstoffatoms zurückzuführen. Bemerkenswert ist auch der hohe τ-Wert der $(CH_3)_3Sn$-Protonen, der denjenigen der $(CH_3)_3Ge$-Gruppe sogar noch um 0,08τ übertrifft. Unter Vernachlässigung der Elektronegativitätsunterschiede läßt sich aufgrund der in Tabelle 7 angegebenen Daten folgende Abstufung der IVa-Elemente (mit Ausnahme von Kohlenstoff) bezüglich ihrer d_π-p_π -Wechselwirkung zwischen nichtbindendem Elektronenpaar und unbesetzten d-Orbitalen des Zentralatoms treffen:

$$Si \gg Sn > Ge \gg Pb$$

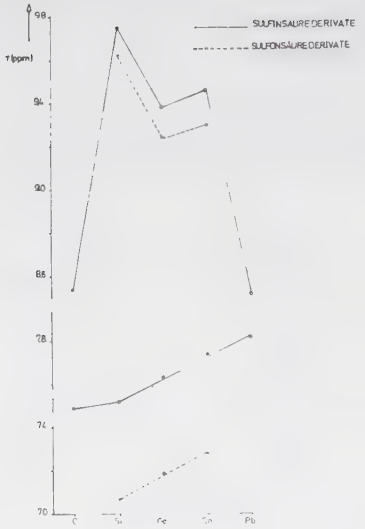


Abb. 3. Abhängigkeit der τ-Werte der Methylgruppen in den Element-IVa-Sulfinsäurederivaten $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = C, Si, Ge, Sn, Pb) vom IVa-Element.

Ferner kann man aus der Abbildung 3 ersehen, daß die chemische Verschiebung der Protonen der $CH_3SO_2^-$-Gruppe vom Silicium zum Blei hin nahezu linear ansteigt, die Polarität der El-O-Bindung nimmt in der gleichen Reihenfolge zu. Dieses Ergebnis läßt sich mit der Elektronegativitätsskala von Pauling in Übereinstimmung bringen. Die relativ geringe Differenz der τ-Werte der $CH_3SO_2^-$-Protonen zwischen Kohlenstoff und Silicium ergibt sich aus der

geringeren Elektronegativitätsdifferenz und den dadurch bedingten stärker kovalenten Charakter der Bindung zwischen dem Element Kohlenstoff und der $CH_3SO_2^-$-Gruppe. In Abbildung 3 sind aus Vergleichsgründen die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Sulfonsäurederivate[53] soweit wie möglich angegeben, die sich insgesamt durch wesentlich niedrigere τ-Werte von den Sulfinsäurederivaten unterscheiden, prinzipiell jedoch den gleichen Gang aufweisen und somit die Ergebnisse bestätigen.

Tab. 8. Chemische Verschiebungen der Sulfonsäurederivate von IVa-Elementen des Typs $(CH_3)_3ElO_3SCH_3$[53] (El = Si, Ge, Lösung: CCl_4; El = Sn, Lösung: $CHCl_3$; TMS interner Standard).

El	$(CH_3)_3El$- τ(ppm)	CH_3SO_2- τ(ppm)
Si	9,62	7,07
Ge	9,24	7,19
Sn	9,10	7,28

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Phenylester $(C_6H_5)_3ElO_2SC_6H_5$ (El = Si, Ge) zeigen nur das für Phenylprotonen typische Signal mit einer chemischen Verschiebung von 2,6τ (Lösung: $CDCl_3$, TMS interner Standard).

Das Protonenresonanz-Spektrum von $(C_6H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ geht aus Abbildung 4 hervor.

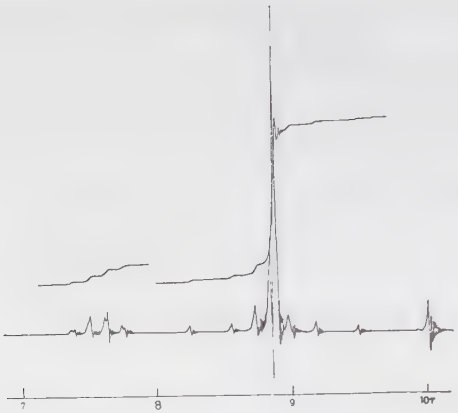


Abb. 4. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ (Lsg. in CCl_4, TMS interner Standard).

Bei 7,57τ findet man ein Quartett, das den Methylenprotonen der Sulfinsäuregruppe entspricht. Das Signal bei 8,86τ entsteht durch Überlagerung eines Tripletts und eines "Singuletts" der an den Sulfinsäurerest bzw. an das Germanium gebundenen CH_3- bzw. C_2H_5-Gruppen. Das Flächenverhältnis von 1:9 der beiden Signale bestätigt diese Zuordnung. Die das "Signal" bei 8,86τ symmetrisch umgebenden vier kleinen Peaks sind auf Spinseitenbanden zurückzuführen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von $(C_2H_5)_3GeO_2SC_6H_5$ (Lösung in CCl_4, TMS interner Standard) zeigt zwei Signale bei 9,oτ und 2,6τ mit dem geforderten Intensitätsverhältnis von 3:1. Das Signal bei 9,oτ läßt sich wiederum auf die drei unmittelbar an Germanium gebundenen Äthylgruppen zurückführen, das Signal bei 2,6τ entspricht den fünf Phenylprotonen.

Abschließend sind in Tabelle 9 die chemischen Verschiebungen der aliphatischen Sulfinsäureester angegeben und zum Vergleich auch noch einmal $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$ mit aufgenommen.

Tab. 9. Chemische Verschiebungen einiger aliphatischer Sulfinsäureester des Germaniums.

Verbindung	Chemische Verschiebung τ(ppm)	
	α	β
$(CH_3)_3GeO_2S\underline{C}\underline{H}_3$	7,63	-
$(C_2H_5)_3GeO_2S\underline{C}\underline{H}_2C\underline{H}_3$	7,57	8,83
$(C_6H_5)_3GeO_2S\underline{C}\underline{H}_3$	7,61	-
$(C_6H_5)_3GeO_2S\underline{C}\underline{H}_2C\underline{H}_3$	7,49	8,85

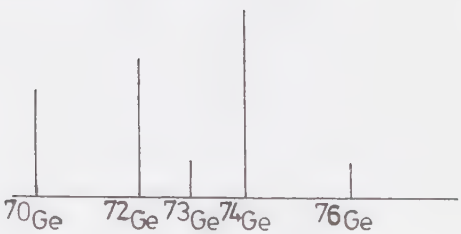
Aus den angegebenen Werten für die α-Protonen der Sulfinsäuregruppierung läßt sich der Absorptionsbereich dieser Derivate mit ca. 7,50τ - 7,65τ angeben. Diese Werte stimmen gut mit Literaturangaben überein[54].

3.3. Diskussion der Massenspektren

Massenspektroskopische Untersuchungen der Ester $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = C, Si, Ge) sind insofern von Bedeutung, als bisher keine unmittelbar vergleichbare Spektren zur Verfügung stehen. Das Massenspektrum von $(CH_3)_3CO_2SCH_3$ ist besonders einfach; der Molekülpeak erscheint mit großer Intensität entsprechend dem natürlichen Vorkommen der Isotope der an der Verbindung beteiligten Elemente. Die Abspaltung einer CH_3-Gruppe führt zu m/e = 121, an-

schließende SO_2-Eliminierung zu dem Basepeak $[(CH_3)_3C]^+$ mit m/e = 57. Daneben treten auch noch Bruchstücke wie $[(CH_3)_2CO]^+$ und $[CH_3SO]^+$ auf, die auf eine C-O-S-Verknüpfung im Molekül hinweisen.

Die Massenspektren der höheren Homologen (El = Si, Ge) zeigen eine kompliziertere Fragmentierung. Silicium besitzt drei Isotope (^{28}Si, ^{29}Si, ^{3o}Si) mit einer relativen Häufigkeit von 92,21:4,7o:3,o9. Germanium hat fünf Isotope (^{7o}Ge, ^{72}Ge, ^{73}Ge, ^{74}Ge, ^{76}Ge) in einem Verhältnis von 2o,56:27,42:7,79:36,47:7,76. Aufgrund dieser Verteilung zeigt jede Verbindung, welche ein Silicium- bzw. ein Germaniumatom enthält, im Massenspektrum ein charakteristisches Schema:



So können die Peaks bei m/e = 152 und m/e = 198 (bezogen auf das jeweils häufigste Isotop) den beiden Molekülionen

$[(CH_3)_3SiO_2SCH_3]^+$ bzw. $[(CH_3)_3GeO_2SCH_3]^+$ zugeordnet werden. Die Fragmentierung des Molekülions beginnt mit einer schrittweisen Abspaltung von CH_3-Gruppen. Einige charakteristische Bruchstücke in den Massenspektren der Verbindungen $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = C, Si, Ge) sind in Tabelle 1o angegeben.

Tab. 1o. Einige charakteristische Peaks in den Massenspektren der Ester $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = C, Si, Ge)

$(CH_3)_3CO_2SCH_3$		$(CH_3)_3SiO_2SCH_3$		$(CH_3)_3GeO_2SCH_3$	
m/e	Zuordnung	m/e	Zuordnung	m/e	Zuordnung
136	$[M]^+$	152	$[M]^+$	198	$[M]^+$
121	$[(CH_3)_2CO_2SCH_3]^+$	137	$[(CH_3)_2SiO_2SCH_3]^+$	183	$[(CH_3)_2GeO_2SCH_3]^+$
64	$[SO_2]^+$	122	$[(CH_3)_2SiO_2S]^+$	168	$[(CH_3)_2GeO_2S]^+$
63	$[CH_3SO]^+$	73	$[(CH_3)_3Si]^+$	139	$[GeO_2SH]^+$
58	$[(CH_3)_2CO]^+$	64	$[SO_2]^+$	119	$[(CH_3)_3Ge]^+$
57	$[(CH_3)_3C]^+$	63	$[CH_3SO]^+$	63	$[CH_3SO]^+$
		59	$[(CH_3)_2SiH]^+$	64	$[SO_2]^+$

Die Spektren aller drei Verbindungen zeigen einwandfrei, daß eine direkte SO_2-Eliminierung aus dem Molekülpeaks nicht zubeobachten ist[22]. Es treten auch keine Peaks auf, die auf eine polymere Anordnung hindeuten. Lediglich im Falle von $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$ beobachtet man bei einer Einlaßtemperatur von 7o°C Zerfallsprodukte des Hexamethyldigermoxans. Bei Erhöhung der Einlaßtemperatur nimmt die Intensität der Peaks dieser Thermolyseprodukte zu, die von $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$ ab.

Während also in den bekannten Komplexen $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$[55]

und $(CH_3)_3PbO_2SCH_3$ eine polymere Anordnung mit der Koordinationszahl 5 für die Zentren Zinn und Blei vorliegt, handelt es sich bei den Verbindungen $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = Ge, Si, C) eindeutig um Monomere mit nur vierfach koordiniertem Zentralatom.

Im Falle des Triphenylmethylphenylsulfons findet man keinen Molekülpeak, sondern als erstes Bruchstück $[(C_6H_5)_3C]^+$. Während die Methylester sukzessive CH_3-Gruppen abspalten, beobachtet man eine entsprechende Fragmentierung der Phenylgruppen aus den Molekülionen von $(C_6H_5)_3ElO_2SC_6H_5$ (El = Si, Ge) nur in geringem Maße. Hier tritt im wesentlichen eine Spaltung der IVa-Element-Sauerstoff-Bindung auf, wobei die Basepeaks $[(C_6H_5)_3El]^+$ mit m/e = 259 (bezogen auf ^{28}Si) und m/e = 305 (bezogen auf ^{74}Ge) mit großer Intensität erscheinen. Diese spalten anschließend C_6H_5-Gruppen ab (vgl. Tabelle 11).

Tab. 11. Einige charakteristische Peaks in den Massenspektren der Sulfinsäurederivate $(C_6H_5)_3ElO_2SC_6H_5$ (El = C, Si, Ge).

$(C_6H_5)_3CSO_2C_6H_5$		$(C_6H_5)_3SiO_2SC_6H_5$		$(C_6H_5)_3GeO_2SC_6H_5$	
m/e	Zuordnung	m/e	Zuordnung	m/e	Zuordnung
384	$[M]^+$ fehlt	400	$[M]^+$	446	$[M]^+$
242	$[(C_6H_5)_3C]^+$	324	$[(C_6H_5)_3SiO_2SH]^+$	414	$[(C_6H_5)_3GeSC_6H_5]^+$
165	$[(C_6H_5)_2CC_6H_4]^+$	276	$[(C_6H_5)_3SiOH]^+$	321	$[(C_6H_5)_3GeO]^+$
141	$[C_6H_5SO_2]^+$	259	$[(C_6H_5)_3Si]^+$	305	$[(C_6H_5)_3Ge]^+$
125	$[C_6H_5SO]^+$	181	$[C_6H_5SiC_6H_4]^+$	228	$[(C_6H_5)_2Ge]^+$
109	$[C_6H_5S]^+$	141	$[C_6H_5SO_2]^+$	151	$[C_6H_5Ge]^+$
77	$[C_6H_5]^+$	77	$[C_6H_5]^+$	141	$[C_6H_5SO_2]^+$
65	$[SO_2H]^+$			77	$[C_6H_5]^+$
				65	$[SO_2H]^+$

Das Massenspektrum von $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ beweist dessen monomere Zusammensetzung. Der Molekülpeak erscheint bei m/e = 254 (^{74}Ge) mit großer Intensität. Das Fragmentierungsschema ist im wesentlichen durch zwei Wege charakterisiert:

1) Die schrittweise Abspaltung von C_2H_5-, C_2H_4- und CH_2-Bruchstücken.
2) Die Spaltung der Ge-O-Bindung und Bildung des stabilen Basepeaks $[(C_2H_5)_3Ge]^+$ mit m/e = 161.

Eine direkte Eliminierung von SO_2 aus dem Molekülion ist auch in diesem Falle nicht zu erkennen. Das Fragmentierungsschema geht aus Abbildung 5 hervor.

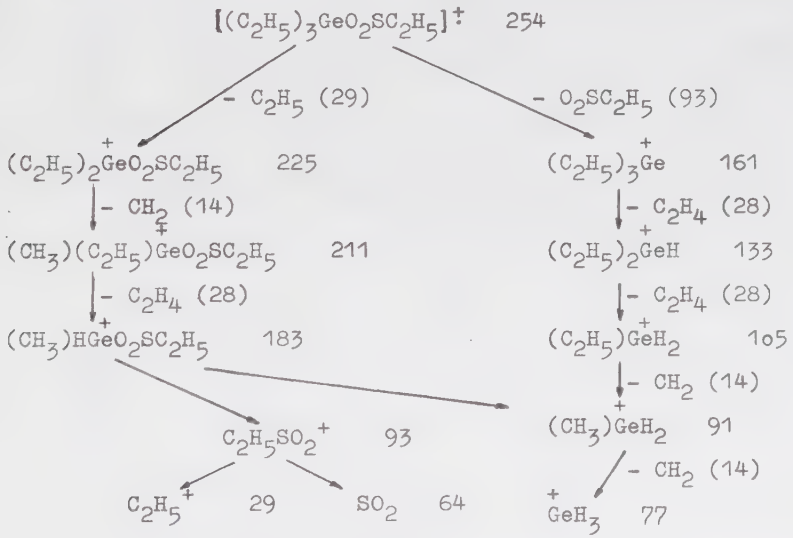
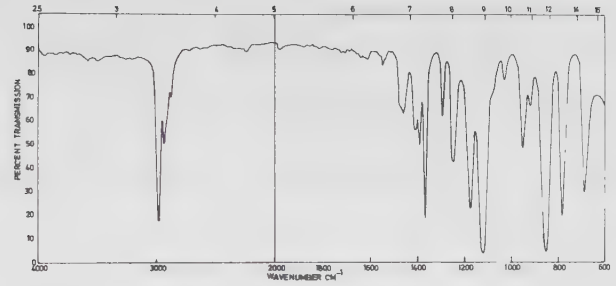


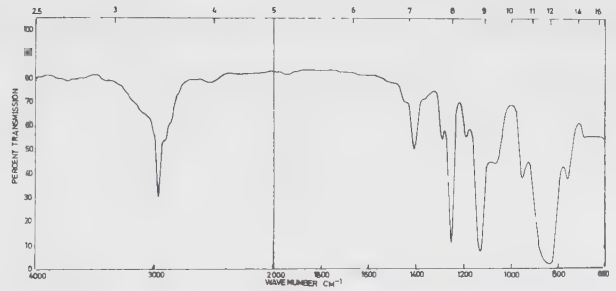
Abb. 5. Fragmentierungsschema von $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ (bezogen auf ^{74}Ge).

3.4. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

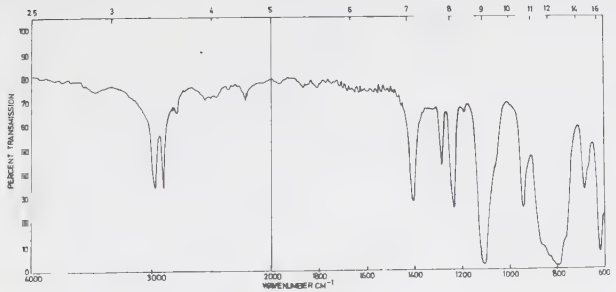
Die IR- und Raman-Spektren der Methylester $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = Ge, Si, C) eignen sich wegen ihrer Übersichtlichkeit besonders gut für eine weitgehende Zuordnung der Grundschwingungen (vgl. Abb. 6). Sie gestatten daher auch einen Einblick in die Strukturverhältnisse, welche besonders hinsichtlich eines Vergleichs mit den schon bekannten Komplexen $(CH_3)_3PbO_2SCH_3$[32] und $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$[18,19,26] von Interesse sind. Für die Interpretation der Spektren von $(CH_3)_3CO_2SCH_3$ und $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$ wurden die schon bekannten Spektren von $(CH_3)_3COH$ bzw. $(CH_3)_3CH$[56] und IR-Untersuchungen von Glockling et al.[57] zugrunde gelegt.
Die antisymmetrischen und symmetrischen CH_3-Valenzschwingungen der sowohl an das betreffende IVa-Element als auch an den Schwefel gebundenen Methylgruppen absorbieren zwischen 3000 und 2960 cm^{-1} bzw. 2940 und 2880 cm^{-1} und liegen damit in den erwarteten Bereichen (vgl. Tab. 12). Schwieriger sind die Zuordnungen für die entsprechenden antisymmetrischen CH_3-Deformationsschwingungen zu treffen. Sie sind nur im Falle der Kohlenstoffverbindung getrennt auffindbar. Im Falle der symmetrischen $\delta_s(CH_3)$ kann dagegen auch bei den Silicium- und Germaniumestern einwandfrei zwischen $\delta_{as}(CH_3)/S$ und $\delta_{as}(CH_3)/El$ unterschieden werden. Während die Festlegung von $\varrho(CH_3)/S$ infolge ihrer Lagekonstanz in allen Spektren, die von $\varrho(CH_3)_3Si$ bzw. $\varrho(CH_3)_3Ge$ ebenfalls relativ leicht möglich ist, stößt die Zuordnung von $\varrho(CH_3)_3C$ bei $(CH_3)_3CO_2SCH_3$ auf Schwierigkeiten, zumal bei 794 (IR) bzw. 797 (Raman) cm^{-1} die symmetrische CC_3-Valenzschwingung absorbiert.



(a)



(b)



(c)

Abb. 6. IR-Spektren von $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ [El = C (a), Si (b), Ge (c); 600 - 4000 cm^{-1}, Film].

Für das Vorliegen von Estern der Methansulfinsäure sprechen vor allem die IR- und Raman-Banden zwischen 1120 und 1140 cm^{-1} bzw. 800 und 870 cm^{-1}, welche ν(SO) und ν_{as}(SOEl) entsprechen. Interessant ist die Tatsache, daß ν(SO) von El = Ge zu El = Si um 20 cm^{-1} ansteigt, um dann bei El = C um ca. 10 cm^{-1} wieder nach niedrigeren Frequenzen abzusinken. Diese kurzwellige Verschiebung von ν(SO) im Spektrum des Silicium-Esters kann auf $(p \rightarrow d)_{\pi}$-Doppelbindungsanteile zwischen Sauerstoff und Silicium zurückgeführt werden. Dieses Ergebnis stimmt mit den ^{1}H-NMR-Untersuchungen überein. Im Zusammenhang damit sei darauf verwiesen, daß solche Doppelbindungseffekte bereits vor mehr als zehn Jahren auch von Schmidbaur diskutiert worden sind[58]. Auch die große Frequenzdifferenz von $\nu_{as}(Si_2O)$ und $\nu_s(Si_2O)$ im IR-Spektrum von $[(CH_3)_3Si]_2O$, durch eine Vergrößerung des Si-O-Si-Bindungswinkels bedingt, läßt auf bemerkenswerte Si-O-Doppelbindungsanteile schließen. Die Absorptionen von ν_{as}(SOEl) sind vom Germanium über Silicium zum Kohlenstoff erwartungsgemäß nach höheren Wellenzahlen verschoben infolge der kleiner werdenden Masse des IVa-Elements. ν_{as}(SOEl) und ν_s(SOEl) lassen sich mit Hilfe der Raman-Spektren leicht auseinanderhalten. Erstere erscheint im Raman-Spektrum im allgemeinen mit geringerer Intensität als ν_s(SOEl). Besonders stark sind die Raman-Banden für die C-S-Valenzschwingungen, welche sich ebenfalls in sämtlichen Spektren zweifelsfrei zuordnen lassen.

Nachdem vor allem in den IR-Spektren die Absorptionen für $\nu_{as}(ElC_3)$ und $\nu_s(ElC_3)$ gut zu erkennen sind, kann von einer trigonal pyramidalen (C_{3v}-Lokalsymmetrie) Anordnung

Tab. 12. Vergleichende Gegenüberstellung der IR(Phase: Film)- und Raman(Phase: flüssig)-Spektren (Angaben in cm^{-1}) der Ester $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = Ge, Si, C).

$(CH_3)_3GeO_2SCH_3$		$(CH_3)_3SiO_2SCH_3$		$(CH_3)_3CO_2SCH_3$		
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	Zuordnung
2990 s	3002 m	3018 ss	-	2985 m-st	-	$\nu_{as}(CH_3)$
	2995 m	2968 m				
2919 s	2921 s	2915 ss	-	2940 s	-	$\nu_s(CH_3)$
		2910 ss		2880 ss		
				1480 s	1469 st	$\delta_{as}(CH_3)/C$
				1465 s	1453 st	
				1415 sch	1419 m	
				1410 s	1413 m	
1418 s	1418 m	1415 s	1421 m			$\delta_{as}(CH_3)/El$ + $\delta_{as}(CH_3)/S$
				1398 s	-	$\delta_s(CH_3)/C$
				1372 m	1375 ss	
				1258 s-m ?	1262 m	
				1250 s-m ?	1254 sch	
1295 ss-s	-	1295 ss-s	-	1300 s	1302 ss	$\delta_s(CH_3)/S$

Fortsetzung von Tab. 12

$(CH_3)_3GeO_2SCH_3$		$(CH_3)_3SiO_2SCH_3$		$(CH_3)_3CO_2SCH_3$		
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	Zuordnung
1250 sch	1254 s	1258 st	1260 s			$\delta_s(CH_3)/El$
1245 s	1247 s					
				1180 m	1182 m	$\delta(CCH_3)$
1119 st-sst	1122 m	1139 st	1139 m-st	1130 sst	1126 st	$\nu(SO)$
950 s	958 ss	958 m	-	960 s-m	966 m	$\rho(CH_3)/S$
868 s, sch	870 ss	852 sst, b	862 m	794 st ?	799 st ?	$\rho(CH_3)/El$
840 sch						
806 sst	809 ss	852 sst, b	862 m	864 sst	869 st	$\nu_{as}(SOEl)$
690 m	695 sst	692 m	698 sst	696 m-st	701 sst	$\nu(C-S)$
625 sst	631 m	670 s	666 st	925 s	926 st	$\nu_{as}(ElC_3)$
580 m-st	581 sst	599 ss-s	600 sst	794 st	799 st	$\nu_s(ElC_3)$
384 s-m	384 m	400 s	-	696 m-st	701 sst	$\nu_s(SOEl)$
255 s	255 s					$\delta(ElC_3)$

der $(CH_3)_3El$-Gruppen ausgegangen werden. Bei planarer Konfiguration, (D_{3h}-Lokalsymmetrie), wie dies bei $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$ [14,22] der Fall ist, dürfte nämlich im IR-Spektrum nur $\nu_{as}(ElC_3)$ auftreten. Die antisymmetrischen und symmetrischen IVa-Element-Kohlenstoff-Valenzschwingungen lassen sich durch die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse in den IR- und Raman-Spektren besonders leicht festlegen. An einer im Gegensatz zu $(CH_3)_3SnO_2SCH_3$ und $(CH_3)_3PbO_2SCH_3$ insgesamt pseudotetraedrischen Umgebung von Germanium, Silicium und Kohlenstoff sowie einer esterartigen Verknüpfung der $CH_3SO_2^-$-Reste an diese IVa-Elemente kann somit nicht gezweifelt werden.

In Tabelle 13 sind die IR-Daten von $\nu(SO)$ und $\nu_{as}(SOEl)$ bzw. $\nu_{as}(SO_2)$ und $\nu_s(SO_2)$ der Triphenyl-IVa-Element-Benzolsulfinsäurederivate miteinander verglichen. Hieraus ergibt sich zweifelsfrei, daß bei Germanium und Silicium O-verknüpfte Ester vorliegen und es sich bei der Kohlenstoffverbindung um ein Sulfon handelt.

Tab. 13. $\nu(SO)$- und $\nu_{as}(SOEl)$- bzw. $\nu_{as}(SO_2)$- und $\nu_s(SO_2)$-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Sulfinsäureester R_3ElO_2SR und des Sulfons R_3CSO_2R (R = C_6H_5; Phase: fest/KBr)

El	$\nu(SO)$	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_{as}(SOEl)$	$\nu_s(SO_2)$
Ge	1127 st		804 sst	
Si	1122 st		851 sst	
C		1300 sst		1136 sst

Tab. 14. Charakteristische IR-Daten von $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ sowie einiger heterogener Sulfinsäureester des Germaniums (in cm^{-1}).

Verbindung	ν(SO)	ν_{as}(SOGe)	ν(C-S)	$\nu_{as}(GeC_3)$	$\nu_s(GeC_3)$	ν_s(SOGe)
$(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ [a]	1119 st	830 sst	678 sch	595 st	545 m	383 s
	1124 m-st [c]	834 m [c]	677 st [c]	601 st [c]	550 sst [c]	389 m-s [c]
$(C_2H_5)_3GeO_2SC_6H_5$ [a]	1123 st	838 sst				
$(C_2H_5)_3Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)$ [a]	1122 st	834 sst				
$(CH_3)_3GeO_2SC_6H_5$ [a]	1120 st	808 sst	670 s?	626 st	578 m-st	
$(C_6H_5)_3GeO_2SCH_3$ [b]	1126 st	812 sst	682 m			
$(C_6H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ [b]	1126 st	812 sst	680 m			
$(C_6H_5)_3Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)$ [b]	1126 st	794 sst				

[a] Phase: Film [b] Phase: fest/KBr [c] Raman-Spektrum (Phase: flüssig)

Schließlich sind in Tabelle 14 noch einige charakteristische IR- und Raman-Daten von $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ sowie die IR-Frequenzen einiger heterogener Sulfinsäureester des Germaniums angegeben. Für die Zuordnung von $\nu_{as}(GeC_3)$ und $\nu_s(GeC_3)$ bei $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ wurde mit dem bekannten Spektrum von $(C_2H_5)_3GeBr$ verglichen[57]. Erwartungsgemäß liegen auch bei den in Tabelle 14 angegebenen Verbindungen O-verknüpfte Ester vor.

4. Diorganogermaniumdisulfinsäureester

4.1. Darstellung und Eigenschaften

Im Zuge der Untersuchungen von Sulfinsäurederivaten von Elementen der 4. Hauptgruppe war auch die Darstellung und Charakterisierung der bisher noch unbekannten Diorganogermaniumdisulfinsäure-Derivate von Interesse. Die Darstellung dieser Verbindungsklasse gelingt grundsätzlich auf die gleiche Weise wie bei den Monosulfinsäureestern. So reagiert $(CH_3)_2GeCl_2$ mit der stöchiometrischen Menge CH_3SO_2Ag in organischen Lösungsmitteln wie THF unter Lichtausschluß gemäß der Gleichung

$$(CH_3)_2GeCl_2 + 2\ AgO_2SCH_3 \xrightarrow[THF]{20^\circ} (CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2 + 2\ AgCl \quad (7)$$

zum Dimethylgermaniumdimethansulfinsäureester[59] und AgCl. Beim Aufarbeiten scheiden sich farblose Kristalle ab, welche bei 17° schmelzen. Die monomere, extrem hydrolyseempfindliche Verbindung löst sich in THF oder CCl_4, wenig dagegen in Petroläther.

Auf dem gleichen Wege lassen sich auch Disulfinsäureester des Germaniums mit verschiedenen Organoresten darstellen[59]:

$$R_2GeCl_2 + 2\,AgO_2SR' \xrightarrow[THF]{20^\circ} R_2Ge(O_2SR')_2 + 2\,AgCl \quad (8)$$

(R = CH_3, C_6H_5, p-$CH_3C_6H_4$; R = C_6H_5, R' = CH_3, p-$CH_3C_6H_4$)

Merkwürdigerweise ist es im Gegensatz zum p-Toluolsulfinsäureester nicht möglich, die entsprechende Phenylverbindung $(C_6H_5)_2Ge(O_2SC_6H_5)_2$ zugänglich zu machen.

Die Darstellung der Disulfinsäureester des Germaniums ist nicht unproblematisch, da Konkurrenzreaktionen zur Vereterung auftreten können. So beobachtet man beispielsweise bei der Synthese von $(C_6H_5)_2Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)_2$ ein gelbes Filtrat, aus dem man nach Abziehen des Lösungsmittels eine gelbe Substanz isoliert, bei der es sich aufgrund der Elementaranalyse und des Massenspektrums wahrscheinlich um ein polymeres $[(C_6H_5)_2Ge]_n$ handelt. Polymere Organogermaniumverbindungen werden in der Literatur als Produkte einer Art Wurtz-Reaktion zwischen Organogermaniumhalogeniden und Alkalimetallen beschrieben[60]. Die Rolle des Alkalimetalls könnte hier das Silber, welches durch Lichteinwirkung auf das Silbersulfinat freigesetzt wird, übernehmen.

Die gemäß Gl. (8) dargestellten Ester $R_2Ge(O_2SR')_2$ (R = CH_3, R' = C_6H_5, p-$CH_3C_6H_4$; R = C_6H_5, R' = CH_3, p-$CH_3C_6H_4$) sind feuchtigkeitsempfindlich, lösen sich leicht in THF, CCl_4, Äther, sowie $CHCl_3$, dagegen wenig in Petroläther und sind mit Ausnahme von $(C_6H_5)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ kristallin. Von Luft-

[illegible] bei [illegible]°;

$(CH_3)_2Ge(O_2SC_6H_5)_2$ und $(C_6H_5)_2Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)_2$ ließen sich infolge ihrer außerordentlichen Empfindlichkeit keine genauen Schmelzpunkte ermitteln.

4.2. Diskussion der ^{1}H-NMR- und Massenspektren

In Tabelle 15 sind die chemischen Verschiebungen der Protonen in den Verbindungen $R_2Ge(O_2SR')_2$ (R = CH_3, R' = CH_3, p-$CH_3C_6H_4$; R = C_6H_5, R' = CH_3) vergleichend zusammengestellt.

Tab. 15. ^{1}H-NMR-Spektren einiger Diorganogermaniumdisulfinsäureester (TMS interner Standard).

Verbindung	Chem. Verschiebung τ (ppm)			Zuordnung	
$(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ [a]	8,94		7,43	$(CH_3)_2Ge$-	CH_3SO_2-
$(CH_3)_2Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)_2$ [a]	9,17	2,6	7,57	$(CH_3)_2Ge$- C_6H_4-	$CH_3C_6H_4$
$(C_6H_5)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ [b]	2,6		7,4o	$(C_6H_5)_2Ge$-	CH_3SO_2-

a) Lösung: CCl_4

b) Lösung: $CDCl_3$

Das Spektrum von $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ zeigt erwartungsgemäß zwei Singuletts bei 7,43τ und 8,94τ im Intensitätsverhältnis 1:1, wobei das Signal bei niedrigerem Feld von den Protonen der $CH_3SO_2^-$-Gruppe herrührt. Während also in den Monosulfinsäureestern die CH_3SO_2-Protonen zwischen 7,5oτ und 7,65τ absorbieren, verschiebt sich das Signal in der Disulfinsäureestergruppierung nach niedrigerem Feld. Die Phenylprotonen

von $(CH_3)_2Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)_2$ sind in vier Hauptsignale aufgespalten, die auf p-Disubstitution zurückzuführen sind (Kopplungskonstante 8,5 Hz). Die unerwartet hohe Lage des Signals der unmittelbar an das Germaniumatom gebundenen Methylgruppen ergibt sich aus dem positiven induktiven Effekt der beiden p-disubstituierten Phenylkerne. Die Flächenverhältnisse der Protonensignale dieser Verbindung verhalten sich etwa wie 4:3:4. Die chemischen Verschiebungen von $(C_6H_5)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Das Intensitätsverhältnis der Phenyl- zu den Methylprotonen verhält sich wie 5:3.

Im Massenspektrum von $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ treten Thermolyseprodukte dieses Esters auf. Bezüglich des Molekülpeaks, der bei m/e = 262 (bezogen auf ^{74}Ge) auftreten sollte, lassen sich keine eindeutigen Aussagen treffen. Erst das um 79 Masseneinheiten ärmere Fragment mit m/e = 183 kann einwandfrei der Zusammensetzung $[(CH_3)_2GeO_2SCH_3]^+$ zugeordnet werden (vgl. Tabelle 16). Abspaltung von SO_2 führt zu $[(CH_3)_2Ge]^+$ mit m/e = 119. Daneben ist auch die Eliminierung von CH_3 aus $[(CH_3)_2GeO_2SCH_3]^+$ zu beobachten. Der monomere Zustand ergibt sich aus Molekulargewichtsbestimmungen.

Tab. 16. Charakteristische Peaks aus dem Massenspektrum von $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ (bezogen auf ^{74}Ge)

[illegible]	Zuordnung	m/e	Zuordnung
[illegible]	$[M]^+$ fehlt	[illegible]	$[(CH_3)_2Ge]^+$
[illegible]	$[(CH_3)_2GeO_2SCH_3]^+$	[illegible]	$[(CH_3)_2Ge]^+$
[illegible]	$[(CH_3)_2GeO_2S]^+$	[illegible]	$[(CH_3)_2O]^+$
[illegible]	$[(CH_3)_2]^+$	[illegible]	$[SO_2]^+$

4.3. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Die IR- und Raman-Spektren des Dimethansulfinsäureesters (vgl. Abb. 7), $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$, für deren Interpretation die Schwingungsspektren von $(CH_3)_2GeF_2$[61] und $(CH_3)_2GeCl_2$[62] dienten, eignen sich wegen ihrer Übersichtlichkeit für eine Zuordnung der wichtigsten Grundschwingungen. Auch ist ein Vergleich mit dem Spektrum des Sulfinatokomplexes $(CH_3)_2Sn(O_2SCH_3)_2$[23,63] von Interesse.

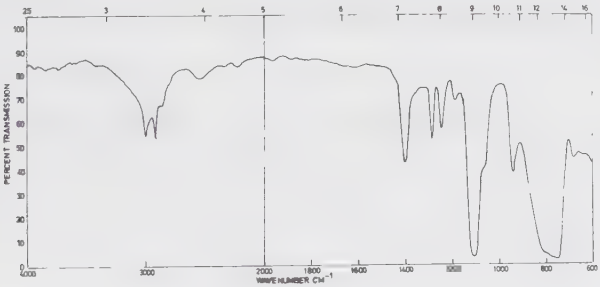


Abb. 7. IR-Spektrum von $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ (600 - 4000 cm^{-1}, Film).

Die antisymmetrischen und symmetrischen CH_3-Valenzschwingungen, welche sich vor allem im Raman-Spektrum durch ihre unterschiedliche Intensität ausweisen (vgl. Tabelle 17), absorbieren zwischen 3010 und 2920 cm^{-1}. Die antisymmetrische CH_3-Deformationsschwingung der an das Germanium und an den Schwefel des Sulfinsäurerestes gebundenen Methylgruppen erscheinen bei 1415 cm^{-1}. Die entsprechenden symmetrischen De-

formationsschwingungen beobachtet man isoliert bei 1300 bzw. 1250 - 1260 cm^{-1}.
Auch $\varsigma(CH_3)/S$ und $\varsigma(CH_3)/Ge$ findet man getrennt bei 950 cm^{-1} bzw. 825 cm^{-1}.
$\nu(SO)$ läßt sich im IR-Spektrum eindeutig bei 1122 und im Raman-Spektrum bei 1124 cm^{-1} festlegen. Für die $Ge(O-S<)_2$-Gruppierung sind bei Annahme von C_{2v}-Lokalsymmetrie im Prinzip 4 IR- und Raman-aktive Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung 2 A_1 + 2 B_1 zu erwarten. Je zwei Schwingungen besitzen vorwiegend S-O- bzw. (GeO_2)-Charakter. Ob tatsächlich vier Banden auftreten, ist von der Kopplung des Systems abhängig. Man findet vor allem im IR-Spektrum bei 825 und 785 cm^{-1} zwei intensive Absorptionen, welche sicherlich starken S-O-Charakter besitzen. Diese beiden Banden sind vereinfacht als $\nu_{as}(SOGe)$ bezeichnet (vgl. Tabelle 17). Auch für die GeO_2-Gruppierung wären zwei Banden zu erwarten. Man findet jeweils eine Bande im IR- und Raman-Spektrum bei 383 bzw. 392 cm^{-1}, die hierfür charakteristisch ist. Sie ist in Tabelle 17 entsprechend als $\nu_s(SOGe)$ bezeichnet. Auffallend ist wiederum die große Intensität der Raman-Bande bei 701 cm^{-1}, die auf $\nu(C-S)$ zurückgeführt wird und welche im IR-Spektrum bei 695 cm^{-1} mit mittlerer Intensität erscheint. $\nu_{as}(GeC_2)$ und $\nu_s(GeC_2)$ lassen sich leicht festlegen, da im Raman-Spektrum die Bande für die symmetrische GeC_2-Valenzschwingung mit hoher, diejenige für $\nu_{as}(GeC_2)$ mit geringerer Intensität auftritt. Im IR-Spektrum besitzen beide Absorptionen etwa mittlere Intensität.
Die GeC_2-Valenzschwingungen sind im Vergleich zu denjenigen

von $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$ nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die Tatsache, daß im IR-Spektrum zwei GeC_2-Absorptionen auftreten, spricht für eine nichtlineare Anordnung der Methylgruppen. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß im IR-Spektrum von $(CH_3)_2Sn(O_2SCH_3)_2$ nur eine IR-aktive SnC_2-Absorption ($\nu_{as}SnC_2$) auftrat[63]. Dies wurde auf eine lineare Anordnung der $Sn(CH_3)_2$-Gruppierung zurückgeführt. Der Unterschied wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß im $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ eine pseudotetraedrische und im $(CH_3)_2Sn(O_2SCH_3)_2$ eine pseudooktaedrische Umgebung des Germaniums bzw. Zinns vorliegt. Im $(CH_3)_2Pb(O_2SCH_3)_2$[32] liegen die gleichen strukturellen Verhältnisse vor wie im $(CH_3)_2Sn(O_2SCH_3)_2$.

Tab. 17. Zuordnung der wichtigsten Grundschwingungen des IR- und Raman-Spektrums von $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ (in cm^{-1}, Phase flüssig).

IR	Raman	Zuordnung
3008 m	3007 s	$\nu_{as}(CH_3)$
2921 m	2923 st	$\nu_s(CH_3)$
1413 m	1415 m	$\delta_{as}(CH_3)/Ge + \delta_{as}(CH_3)/S$
1298 m	1300 sss	$\delta_s(CH_3)/S$
1254 s-m	1262 s	$\delta_s(CH_3)/Ge$
1122 st	1124 st	$\nu(SO)$
952 m	950 sss	$\varrho(CH_3)/S$
825 st	-	$\varrho(CH_3)/Ge + \nu_{as}(SOGe)$
785 sst	770 sss	$\nu_{as}(SOGe)$
695 m	701 sst	$\nu(C-S)$
652 m	665 s	$\nu_{as}(GeC_2)$
608 m	590 sst	$\nu_s(GeC_2)$
403 m	392 st	$\nu_s(SOGe)$

In Tabelle 18 sind schließlich noch die im IR-Spektrum beobachteten ν(SO)- und ν_{as}(SOGe)-Absorptionen einiger weiterer Diorganogermaniumdisulfinsäureester zusammengestellt. Sie liegen in den üblichen Erwartungsbereichen.

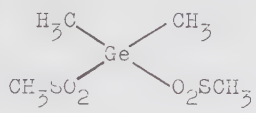
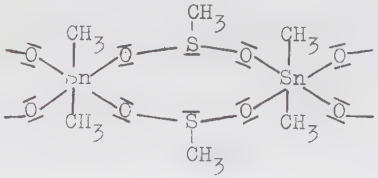
Tab. 18. ν(SO)- und ν_{as}(SOGe)-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) einiger Disulfinsäureester des Germaniums.

Verbindung	ν(SO)	ν_{as}(SOGe)	Phase
$(CH_3)_2Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)_2$	1138 st	815 sst 785 sst	THF
$(C_6H_5)_2Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)_2$	1135 st	815 sst 785 sst	Nujol
$(C_6H_5)_2Ge(O_2SCH_3)_2$	1130 sst	820 sst 785 sst	Film

Insgesamt läßt sich somit feststellen, daß alle beschriebenen Diorganogermaniumdisulfinsäurederivate im Gegensatz zu den homologen Diorganozinndisulfinaten als echte Ester vorliegen, in denen die Sulfinsäurereste über jeweils nur ein Sauerstoffatom an das Germanium geknüpft sind.

Die unterschiedlichen Eigenschaften zwischen den Diorganogermaniumdisulfinsäureestern und den Diorganozinn- und -bleidisulfinaten werden an Hand von $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ und $(CH_3)_2Sn(O_2SCH_3)_2$ in Tabelle 19 aufgezeigt.

Tab. 19. Vergleich der Eigenschaften von $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ und $(CH_3)_2Sn(O_2SCH_3)_2$.

$(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$	$(CH_3)_2Sn(O_2SCH_3)_2$
bei Raumtemperatur flüssig	bei Raumtemperatur fest
Schmp.: 17°C	Schmp.: 2o6-2o8° Zers.
monomer	polymer
	
Disulfinsäureester	Sulfinato O,O'-Komplex
Koordinationszahl 4	Koordinationszahl 6
hydrolyseempfindlich	nicht hydrolyseempfindlich
löslich in THF, CCl_4	nur löslich in siedendem Alkohol

5. Organogermaniumtrisulfinsäureester

5.1. Darstellung und Eigenschaften

$CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$[64], welches als Grundkörper der Trisulfinsäureester $RGe(O_2SR)_3$ aufgefaßt werden kann, bildet sich durch Einwirkung von überschüssigem AgO_2SCH_3 auf CH_3GeCl_3 in THF bei 2o°C:

$$CH_3GeCl_3 + 3\ AgO_2SCH_3 \xrightarrow[THF]{2o^\circ} CH_3Ge(O_2SCH_3)_3 + 3\ AgCl \quad (9)$$

Nach dem Aufarbeiten erhält man eine farblose Substanz von angenehmem Geruch, bei der es sich um den thermisch in-

stabilen Methylgermaniumtrimethansulfinsäureester handelt, welcher an der Luft zerfließt und bei 34-35°C schmilzt. Die Verbindung löst sich in polaren organischen Solvenzien wie THF und halogenierten Kohlenwasserstoffen.

Die Darstellung des entsprechenden Phenylgermaniumtribenzolsulfinsäureesters gelingt nicht. Dies mag auf sterische Gründe zurückzuführen sein, da beispielsweise auch die Darstellung von $C_2H_5Ge(O_2CC_6H_5)_3$ in der Literatur als erfolglos beschrieben wird[65].

Dagegen setzt sich $C_6H_5GeCl_3$ mit AgO_2SR' (R' = CH_3, C_2H_5) glatt zu den entsprechenden Phenylgermaniumtrisulfinsäureestern[64] um:

$$C_6H_5GeCl_3 + 3\ AgO_2SR' \xrightarrow[THF]{20^\circ} C_6H_5Ge(O_2SR')_3 + 3\ AgCl \qquad (1o)$$

Auch hier handelt es sich um farblose, temperatur- und hydrolyseempfindliche Ester. Ihre Löslichkeit in den gängigen Solventien ist wesentlich eingeschränkt. Sie lösen sich schlecht in CCl_4, etwas besser dagegen in CH_2Cl_2. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen weisen sie als Monomere aus.

Abschließend wurde versucht, auch Tetrasulfinsäureester des Germaniums zugänglich zu machen, welche den entsprechenden Tetracarboxylaten an die Seite zu stellen sind[66]. Eingehende Untersuchungen haben indessen gezeigt, daß die Darstellung von Verbindungen des Typs $(RSO_2)_4Ge$ (R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5) größte Schwierigkeiten bereitet. Bislang war es nicht möglich, analysenreine Produkte zu isolieren. Dies mag daran liegen, daß im Gegensatz zu den Carboxylaten in

der RSO_2^--Gruppe eine pseudotetraedrische Umgebung am Schwefelatom vorliegt, wobei der ausgeprägte sterische Einfluß des freien Elektronenpaars wohl bekannt ist. Ferner dürfte auch die mittlere Oxydationsstufe des Schwefels für die Instabilität der bisher noch unbekannten Tetrasulfinsäureester eine entscheidende Rolle spielen. Intramolekulare Redoxprozesse sind deshalb nicht auszuschließen.

Setzt man beispielsweise AgO_2SCH_3 mit $GeCl_4$ in THF bei 20° zwischen 24 und 76 Stunden um, so erhält man nach dem Aufarbeiten farblose, extrem hygroskopische Substanzen mit zu niedrigem Kohlenstoff- und Schwefel-Gehalt. Charakteristisch ist, daß diese Verbindungen zwischen 3-5 % Chlor enthalten. Jedoch konnte in keinem Falle ein definierter Chlorgermaniumsulfinsäureester isoliert werden. Zu ähnlichen Resultaten führt auch die Umsetzung von $AgO_2SC_2H_5$ mit $GeCl_4$.

5.2. Diskussion der ^{1}H-NMR- und Massenspektren

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von $CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$, welches unmittelbar nach dessen Darstellung aufgenommen werden muß, zeigt zwei Singuletts mit dem geforderten Intensitätsverhältnis von 3:1. Die chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 2o angegeben.

Tab. 2o. ^{1}H-NMR-Spektren einiger Organogermaniumtrisulfinsäureester (Lösung: $CDCl_3$, TMS interner Standard).

Verbindung	Chem. Verschiebung τ(ppm)			Zuordnung	
$CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$	8,5o		7,23	CH_3Ge-	CH_3SO_2-
$C_6H_5Ge(O_2SCH_3)_3$	2,5o		7,3o	C_6H_5Ge-	CH_3SO_2-
$C_6H_5Ge(O_2SCH_2CH_3)_3$	2,5o	7,25	8,75	C_6H_5Ge-	$-CH_2SO_2-$ $-CH_3$

Schon nach kurzer Zeit treten zusätzliche Signale zwischen 6,4τ und 7,1τ auf, während das Signal der CH_3Ge-Protonen sich nach höherem Feld verschiebt. Diese Veränderung ist auf Disproportionierungsreaktionen zurückzuführen, welche durch Zersetzung des extrem hydrolyseempfindlichen Esters $CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$ verursacht werden[51]. Die chemischen Verschiebungen der Phenyl- und Methylprotonen in den ^{1}H-NMR-Spektren der Ester $C_6H_5Ge(O_2SCH_3)_3$ und $C_6H_5Ge(O_2SC_2H_5)_3$ sind ebenfalls in Tabelle 2o aufgeführt. Infolge der Empfindlichkeit und schlechten Löslichkeit dieser Ester in $CDCl_3$ stimmen die Integrationsverhältnisse der einzelnen Protonen nur annähernd.

Schließlich ist noch ein ^{1}H-NMR-spektroskopischer Vergleich der aliphatischen Sulfinsäureester $(CH_3)_xGe(O_2SCH_3)_{4-x}$ (x = 1, 2, 3) von Interesse (vgl. Tabelle 21).

Tab. 21. Vergleichende Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen der Methylprotonen in den Estern $(CH_3)_xGe(O_2SCH_3)_{4-x}$ (x = 1, 2, 3; TMS interner Standard).

Verbindung	Chemische Verschiebung τ (ppm)	
	$\underline{CH_3}$-Ge	$\underline{CH_3}SO_2$
$(CH_3)_3GeO_2SCH_3$ [a]	9,38	7,63
$(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ [a]	8,94	7,43
$CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$ [b]	8,5o	7,23

a) Lösung: CCl_4

b) Lösung: $CDCl_3$

Die chemischen Verschiebungen der Methylester sind in Abbildung 8 in Abhängigkeit des Substitutionsgrades aufgetragen. Man erkennt in beiden Fällen die lineare Abhängigkeit von der Substitution, wobei die geringere Steigung der chemischen Verschiebungen für die CH_3SO_2-Gruppe charakteristisch ist. Hierfür ist die zunehmende positive Ladung am Germaniumatom verantwortlich, welche durch die zusätzlich eingeführten elektronegativen Gruppen verursacht wird. Die gleiche Gesetzmäßigkeit ist im übrigen auch bei Verbindungen des Typs $(CH_3)_xSn(SCH_3)_{4-x}$ (x = 1, 2, 3, 4) beobachtet worden[67].

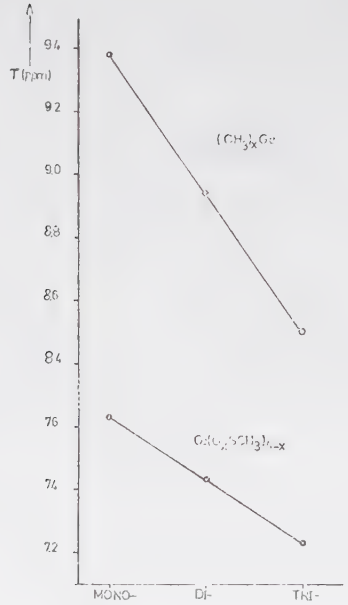


Abb. 8. Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methylprotonen in den Estern $(CH_3)_xGe(O_2SCH_3)_{4-x}$ (x = 1, 2, 3) vom Substitutionsgrad.

Im Falle von $CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$ wurde ein Massenspektrum angefertigt. Es zeigt keinen Molekülpeak, sondern als höchstes auftretendes Bruchstück das um 79 Masseneinheiten leichtere Fragment mit m/e = 247, dem die Zusammensetzung $[CH_3Ge(O_2SCH_3)_2]^+$ zukommt. Abspaltung von SO_2 ergibt $[(CH_3)_2GeO_2SCH_3]^+$ mit m/e = 183, das schließlich in den stabilen Basepeak $[(CH_3)_3Ge]^+$ mit m/e = 119 übergeht. Die wichtigsten Peaks des Massenspektrums von $CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$ sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tab. 22. Charakteristische Peaks im Massenspektrum von $CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$.

m/e	Zuordnung
326	$[M]^+$ fehlt
247	$[CH_3Ge(O_2SCH_3)_2]^+$
183	$[(CH_3)_2GeO_2SCH_3]^+$
142	$[CH_3SO_2SOCH_3]^+$
126	$[CH_3SO_2SCH_3]^+$
119	$[(CH_3)_3Ge]^+$
111	$[CH_3SO_2S]^+$
79	$[CH_3SO_2]^+$

5.3. Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Die Aufnahme des IR- und Raman-Spektrums von $CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$ bereitete infolge dessen Temperatur- und Hydrolyseempfindlichkeit besondere Schwierigkeiten. Die Proben müssen im Verlaufe der Messung mehrmals erneuert werden. Trotzdem sind zusätzliche Banden in den Spektren, welche auf Zersetzung des Esters schließen lassen, nicht ganz auszuschließen. Aufgrund der Interpretation der IR- und Raman-Spektren von $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$ und $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ sowie der von anderen Autoren publizierten Spektren von CH_3GeF_3[61] und CH_3GeCl_3[68] war es möglich, eine weitgehende Zuordnung der Banden zu treffen. Die antisymmetrischen und symmetrischen CH_3-Valenzschwingungen erscheinen im IR-Spektrum besonders intensiv zwischen 3o2o und 293o cm^{-1} (vgl. Abb. 9 und Tab. 23).

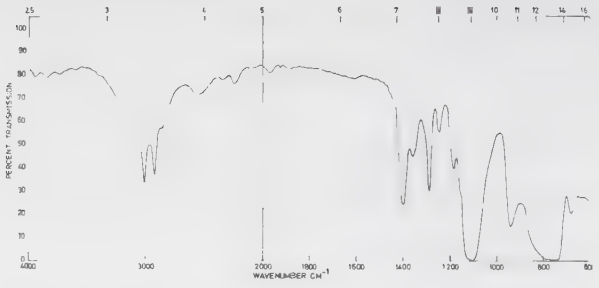


Abb. 9. IR-Spektrum von $CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$ (600 - 4000 cm^{-1}, Film).

Schwierigkeiten bereitet die Festlegung von $\delta_{as}(CH_3)$/Ge und $\delta_{as}(CH_3)$/S. Für sie dürfte die IR- und Raman-Bande bei 1416 cm^{-1} in Frage kommen. Bei 1360 bzw. 1372 cm^{-1} beobachtet man je einen Peak, der aber möglicherweise auf Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden muß.
$\delta_s(CH_3)$/S und $\delta_s(CH_3)$/Ge sowie $\varrho(CH_3)$/S und $\varrho(CH_3)$/Ge erscheinen in den üblichen Erwartungsbereichen (vgl. Kapitel 3.4., 4.3.).

Im IR-Spektrum treten bei 1118 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} zwei sehr intensive Absorptionen auf, von denen auf alle Fälle diejenige mit der höheren Wellenzahl ν(SO) entspricht. Für die $Ge(O\text{-}S<)_3$-Gruppierung sind bei Annahme von C_{3v}-Lokalsymmetrie theoretisch vier IR- und Raman-aktive Valenzschwingungen der Rassen $2A_1 + E$ zu erwarten. Allerdings erscheint im IR- und Raman-Spektrum bei 780 cm^{-1} bzw. bei 90 cm^{-1} jeweils nur eine intensive breite Bande, welche

ν_{as}(SOGe) mit vorwiegend S-O-Charakter entspricht. Auch bei 384 cm^{-1} und 4oo cm^{-1} beobachtet man nur jeweils eine Bande, die auf ν_s(SOGe) mit vorwiegend (GeO_3)-Charakter zurückgeführt werden kann.

Tab. 23. Zuordnung der wichtigsten Grundschwingungen im IR- und Raman-Spektrum von $CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$ (in cm^{-1}, Phase flüssig).

IR	Raman	Zuordnung
3o15 st	3o17 s	$\nu_{as}(CH_3)$
293o st	2927 m	$\nu_s(CH_3)$
1416 m-st	1414 s	$\delta_{as}(CH_3)$/Ge + $\delta_{as}(CH_3)$/S
136o m ?	1372 s ?	
13o5 st	13o5 ss	$\delta_s(CH_3)$/S
1256 m	1256 ss	$\delta_s(CH_3)$/Ge
1118 sst	1118 ss	ν(SO)
1o8o sst ?		
95o st	-	$\varrho(CH_3)$/S
842 st	838 m	$\varrho(CH_3)$/Ge
78o st-sst	79o m, b	ν_{as}(SOGe)
695 m-st	7o1 sst	ν(C-S)
641 m oder 6o8 s	662 m oder 6o2 st	ν(GeC)
384 m	4oo m	ν_s(SOGe)

Wie schon in den Raman-Spektren von $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$ und $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ wird auch hier die intensive Bande bei 7o1 cm^{-1} für ν(C-S) festgelegt. Aufgrund der IR- und Raman-

Spektren von CH_3GeF_3 und CH_3GeCl_3 sollten die entsprechenden Banden in den Spektren von $CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$ bei 641 cm^{-1} bzw. 608 cm^{-1} ν(GeC) entsprechen. Jedoch erscheint im Raman-Spektrum bei 602 cm^{-1} ein intensives Signal, welches aufgrund seiner Intensität ebenfalls ν(GeC) zugeordnet werden könnte.

In Tabelle 24 sind von den beiden Estern $C_6H_5Ge(O_2SR)_3$ (R = CH_3, C_2H_5) die IR-Absorptionen für ν(SO) und ν_{as}(SOGe) zugeordnet. Sie befinden sich in den erwarteten Bereichen.

Tab. 24. ν(SO)- und ν_{as}(SOGe)-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) von Organogermaniumtrisulfinsäureestern $RGe(O_2SR')_3$ (R = C_6H_5; R' = CH_3, C_2H_5).

Verbindung	ν(SO)	ν_{as}(SOGe)	Phase
$C_6H_5Ge(O_2SCH_3)_3$	1140 st	800 sst	Lösung: Benzol
$C_6H_5Ge(O_2SC_2H_5)_3$	1130 st	795 sst	Lösung: Benzol

6. Bemerkungen zu den Versuchen der Spaltung der Ge-C-Bindung mit Schwefeldioxid

Zinn- und Bleitetraalkyle vermögen mit SO_2 zu reagieren. Daneben haben zahlreiche Versuche gezeigt, daß weder die Ge-C-Bindung in $Ge(C_2H_5)_4$ noch die Si-C-Bindung in $Si(CH_3)_4$ selbst unter extremen Bedingungen (152° im Gegendruckbandautoklaven, mehrere Wochen Reaktionszeit) von SO_2 nicht gespalten werden[14,41]. Sowohl Basen (2,2'-Dipyridyl, Pyridin) als auch zur Erhöhung des elektrophilen Charakters von SO_2-

Molekül zugegebene Lewis-Säuren (BF_3, $TiCl_4$) lassen in allen Fällen nach Abdampfen des Schwefeldioxids das Ausgangsprodukt nahezu unverändert zurück. Auch $(C_6H_5)_3GeBr$ reagiert nicht mit wasserfreiem SO_2.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche von Organometallhalogeniden mit Silberorganosulfinaten wurden in Schlenkrohren unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten N_2-Atmosphäre bzw. im Hochvakuum durchgeführt. Infolge der extremen Hydrolyseempfindlichkeit der Ester ist es ratsam, das Schutzgas über mehrere hintereinandergeschaltete, mit P_4O_{10} gefüllte U-Rohre zu trocknen. Die Silbersalze müssen unter Lichtausschluß dargestellt und aufbewahrt werden.

Die SO_2-Einschiebungsversuche wurden in dickwandigen (2 mm) Einschlußrohren von etwa 5o ml Inhalt unter Luftabschluß durchgeführt. Wasserfreies SO_2 gewinnt man nach der bereits früher beschriebenen Arbeitsweise[14].

Die Lösungsmittel (THF, Benzol, Diäthyläther, Petroläther) wurden mit granuliertem Natrium vorgetrocknet, N_2-gesättigt und destilliert, anschließend mit $LiAlH_4$ absolutiert.

2. Darstellung der Ausgangsmaterialien

Germaniumpulver und Germaniumtetrachlorid wurden käuflich erworben (Firma Otavi, Minen- und Eisenbahngesellschaft, Frankfurt bzw. Firma Merck).

Trimethylchlorsilan war ein Geschenk der Firma Wacker, Burghausen. Sdp.: 57,4°

tert.-Butylbromid[69] wurde aus tert.-Butylalkohol und Brom-

wasserstoffsäure dargestellt. Sdp.: 72,6°/728mm

Trimethylgermaniumbromid wurde nach der Vorschrift von R.H. Fish und H.G. Kuivila[70] hergestellt. Sdp.: 113°

Dimethylgermaniumdichlorid wurde nach M. Schmidt und I. Ruidisch[50] durch das von Rochow entwickelte "Direkte Verfahren" als Ausgangsverbindung zugänglich. Sdp.: 119°/740mm

Methylgermaniumtrichlorid[71] wurde ebenfalls durch Überleiten von trockenem Methylchlorid über Germaniumpulver gewonnen. Sdp.: 111°

Tetraäthylgerman[72]

Die Darstellung erfolgte aus Äthylmagnesiumbromid und Germaniumtetrachlorid in Diäthyläther. Sdp.: 162-163°

Tetraphenylgerman[73] wurde durch Grignardreaktion aus Germaniumtetrachlorid und Phenylmagnesiumbromid dargestellt. Schmp.: 227° (Lit. 238°)

Triäthylgermaniumbromid[74] wurde durch Bromierung von Tetraäthylgerman in Äthylbromid bei 45° erhalten. Sdp.: 191°

Triphenylgermaniumbromid[75]

Die Darstellung erfolgte ebenfalls durch Bromierung von Tetraphenylgerman in siedendem Tetrachlorkohlenstoff und anschließende Sublimation im Hochvakuum. Umkristallisation aus Petroläther. Schmp.: 136°

Tritylchlorid[76]

Diese Verbindung wurde aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol mit $AlCl_3$ in einer Friedel-Crafts-Reaktion gewonnen. Reinigung durch Destillation im Hochvakuum. Schmp.: 113-114°

Triphenylsiliciumchlorid[77]

Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von gasförmigem

Chlorwasserstoff mit Triphenylsilanol in ätherischer Lösung. Reinigung durch Umkristallisation aus Petroläther. Schmp.: 88-89°

Diphenylgermaniumdichlorid wurde käuflich erworben.

Phenylgermaniumtrichlorid[70]

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Germaniumtetraphenyl und Germaniumtetrachlorid in einem Einschlußrohr bei 300° und einer Reaktionszeit von 36 Stunden umgesetzt.

Sdp.: 96-98°/12mm

Trimethyl-p-tolylgerman

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an die Vorschrift zur Darstellung von Trimethylphenylgerman[70] aus Tetra-p-tolylgerman und Germaniumtetrachlorid bei 300° und anschließende Grignardierung des $CH_3C_6H_4GeCl_3$ mit CH_3MgBr dargestellt.

Sdp.: 75-77°/12mm

Natriumbenzol- und p-toluolsulfinat wurden gekauft (Fluka).

Natriummethan- und -äthansulfinat[45]

Beide Verbindungen wurden durch Reduktion von Methan- bzw. Äthansulfonylchlorid mit Zinkstaub und anschließende Neutralisation mit Na_2CO_3-Lösung erhalten. Zur Entfernung von NaCl wurde die Substanz mehrmals mit Methanol digeriert.

Silbermethan-, -äthan-, -benzol- und -p-toluolsulfinat

AgO_2SCH_3 und $AgO_2SC_2H_5$ wurden durch Umsetzung der gesättigten wässrigen Lösungen an Silbernitrat und Natriumsulfinat bei einer Reaktionszeit von 30 Minuten unter Lichtausschluß dargestellt (Trocknen über P_4O_{10} im Hochvakuum unter Lichtausschluß). Die Darstellung von $AgO_2SC_6H_5$ und $Ag(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)$ erfolgte nach der Vorschrift von D. Langner[78].

3. Bemerkungen zu den Analysen

Die Ermittlung von Kohlenstoff und Wasserstoff erfolgte elementaranalytisch. Bei chlor-, brom- oder schwefelhaltigen Substanzen wurde nach Schöninger[79] aufgeschlossen und durch visuelle Titration (Quecksilberperchlorat) mit Diphenylcarbazol bzw. Thorin der Gehalt an Chlor, Brom oder Schwefel erfaßt.

4. Bemerkungen zu den Messungen

Die Aufnahmen der ^{1}H-NMR-Spektren erfolgten mit einem Varian A-60A-Gerät bei einer Frequenz von 60 MHz und einer Arbeitstemperatur von 37°. Als Lösungsmittel wurden wasserfreies CCl_4 und $CDCl_3$ verwendet, als Standard diente TMS. Zur Registrierung der Massenspektren diente ein Spektrometer der Firma MAT, Bremen, Modell CH-4B. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12 Gitterspektrographen aufgenommen. Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein Coderg-Spektrometer, Modell PH 1, mit Spectra Physics Helium-Neon-Laser. Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten nach der osmometrischen Methode (Dampfdruck-Osmometer der Firma Knauer, Berlin).

1. Triorgano-IVa-Element-Sulfinsäureester

1.1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = Ge, Si, C)

In ein vor Lichteinfall geschütztes Schlenkrohr gibt man die abgewogene Menge AgO_2SCH_3 (über P_4O_{10} getrocknet),

welches mit ca. 5o ml THF aufgeschlämmt und ca. 1o Minuten gerührt wird. Zu dieser Suspension läßt man langsam unter stetem Rühren bei Raumtemperatur die berechnete Menge an Triorgano-IVa-Element-Halogenid, in ca. 1o ml THF gelöst, tropfen. Nach beendeter Zugabe wird noch weiter gerührt. Nach Filtrieren des Reaktionsgemisches (D4-Fritte mit Glaswolle dicht belegt) wird das Filtrat im Vakuum eingeengt. Die zurückbleibende Flüssigkeit, welche hauptsächlich den entsprechenden Ester enthält, destilliert man anschließend im Hochvakuum.

1.1.1. $(CH_3)_3GeO_2SCH_3$

Ansatz: 4,7 g (25,39 mMol) AgO_2SCH_3
4,o g (2o,24 mMol) $(CH_3)_3GeBr$

Reaktionszeit: 3 Stunden

Ausbeute: 74 %

$C_4H_{12}GeO_2S$ (196,81)

ber.	C	24,41	H	6,1o	S 16,27
gef.	C	24,93	H	6,4o	S 15,93

Mol.-Gew. 198 (massenspektroskopisch bezogen auf ^{74}Ge)

1.1.2. $(CH_3)_3SiO_2SCH_3$

Ansatz: 2,8 g (15,o mMol) AgO_2SCH_3
1,3 g (11,9 mMol) $(CH_3)_3SiCl$

Reaktionszeit: 1 Stunde

Ausbeute: 64 %

$C_4H_{12}O_2SSi$ (152,29)

ber.	C	31,55	H	7,94	S 21,o5
gef.	C	31,11	H	7,63	S 21,25

Mol.-Gew. 15[illegible] (massenspektroskopisch bezogen auf ^{28}Si)

1.1.3. $(CH_3)_3CO_2SCH_3$

Ansatz: 11,3 g (6o,6 mMol) AgO_2SCH_3
6,1 g (44,5 mMol) $(CH_3)_3CBr$

Reaktionszeit: 17 Stunden

Ausbeute: 75 %

$C_5H_{12}O_2S$ (136,22)

ber. C 44,o8 H 8,87 S 23,54

gef. C 43,82 H 8,6o S 23,16

Mol.-Gew. 136 (massenspektroskopisch)

1.2. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(C_6H_5)_3ElO_2SC_6H_5$ (El = Ge, Si, C)

Bei der Darstellung verfährt man analog 1.1., die Filtrate werden jedoch wie folgt aufgearbeitet: Man engt die Lösung im Vakuum bis auf ca. 5 ml ein, versetzt mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung und kühlt ab. Falls sich keine Kristalle abscheiden, wird das Öl durch Abschrecken mit flüssiger Luft und Anreiben mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht. Nun wird filtriert (D3) und die Substanz im Hochvakuum getrocknet.

1.2.1. $(C_6H_5)_3GeO_2SC_6H_5$

Ansatz: 1,2 g (4,8 mMol) $AgO_2SC_6H_5$
1,7 g (4,4 mMol) $(C_6H_5)_3GeBr$

Ausbeute: ca. 9o %

$C_{24}H_{2o}GeO_2S$ (444,65)

ber. C 64,77 H 4,4o S 7,2o

gef. C 64,27 H 4,38 S 7,1o

Mol.-Gew. 446 (massenspektroskopisch bezogen auf ^{74}Ge)

1.2.2. $(C_6H_5)_3SiO_2SC_6H_5$

Ansatz: 3,3 g (13,39 mMol) $AgO_2SC_6H_5$
2,1 g (7,1o mMol) $(C_6H_5)_3SiCl$

Reaktionszeit: 3 Stunden

Ausbeute: nahezu quantitativ

$C_{24}H_{2o}O_2SSi$ (4oo,58)

ber. C 71,96 H 5,o3 S 8,oo

gef. C 71,52 H 5,19 S 7,88

Mol.-Gew. 4oo (massenspektroskopisch bezogen auf ^{28}Si)

1.2.3. $(C_6H_5)_3CSO_2C_6H_5$

Ansatz: 2,1 g (8,41 mMol) $AgO_2SC_6H_5$
2,3 g (8,25 mMol) $(C_6H_5)_3CCl$

Reaktionszeit: 4 Stunden

Ausbeute: quantitativ

$C_{25}H_{2o}O_2S$ (384,5o)

ber. C 78,o9 H 5,24 S 8,33

gef. C 77,97 H 5,21 S 7,92

1.3. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$ und heterogen zusammengesetzter Germaniumsulfinsäureester

3-5 mMol des betreffenden Silbersulfinats werden in ca. 3o ml THF suspendiert. Hierzu tropft man langsam die berechnete Menge an R_3GeBr, gelöst in ca. 5 ml THF. An der Eintropfstelle bildet sich AgBr, während das silbrig glänzende Silbersulfinat verschwindet. Nach vollendeter

Zugabe wird noch ca. 3o Minuten gerührt und anschließend filtriert (mit Glaswolle belegte D4-Fritte). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man den rohen Ester, der im Hochvakuum destilliert wird.

1.3.1. $(C_2H_5)_3GeO_2SC_2H_5$

Ansatz: 3,7 g (18,32 mMol) $AgO_2SC_2H_5$
4,4 g (18,32 mMol) $(C_2H_5)_3GeBr$

Ausbeute: 69 %

$C_8H_{20}GeO_2S$ (252,91)

ber. C 37,99 H 7,97 S 12,67
gef. C 37,63 H 7,45 S 12,54

Mol.-Gew. 254 (massenspektroskopisch bezogen auf ^{74}Ge)

1.3.2. $(C_2H_5)_3GeO_2SC_6H_5$

Ansatz: o,7 g (3,12 mMol) $AgO_2SC_6H_5$
o,7 g (3,12 mMol) $(C_2H_5)_3GeBr$

Ausbeute: ca. 8o %

$C_{12}H_{20}GeO_2S$ (3oo,63)

ber. C 47,9o H 6,67 S 1o,64
gef. C 47,74 H 7,23 S 9,92

Mol.-Gew. 3o2 (massenspektroskopisch bezogen auf ^{74}Ge)

1.3.3. $(C_2H_5)_3Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)$

Ansatz: o,6 g (2,52 mMol) $Ag(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)$
o,6 g (2,52 mMol) $(C_2H_5)_3GeBr$

Ausbeute: ca. 8o %

$C_{13}H_{22}GeO_2S$ (314,65)

ber. C 49,7o H 7,o2 S 1o,17

gef. C 49,48 H 7,o4 S 1o,o6

Mol.-Gew. 316 (massenspektroskopisch bezogen auf ^{74}Ge)

1.3.4. $(CH_3)_3GeO_2SC_6H_5$

Ansatz: o,7 g (3,oo mMol) $AgO_2SC_6H_5$

o,6 g (3,oo mMol) $(CH_3)_3GeBr$

Ausbeute: ca. 8o %

$C_9H_{14}GeO_2S$ (258,86)

ber. C 41,76 H 5,45 S 12,88

gef. C 42,1o H 5,78 S 12,54

1.3.5. $(C_6H_5)_3GeO_2SCH_3$

Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift 1.2.

Ansatz: o,45 g (2,4 mMol) AgO_2SCH_3

o,95 g (2,4 mMol) $(C_6H_5)_3GeBr$

Ausbeute: ca. 7o %

$C_{19}H_{18}GeO_2S$ (382,6)

ber. C 59,6o H 4,7o S 8,37

gef. C 59,58 H 4,99 S 8,4o

1.3.6. $(C_6H_5)_3GeO_2SC_2H_5$

Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift 1.2.

Ansatz: o,53 g (2,61 mMol) $AgO_2SC_2H_5$

1,oo g (2,61 mMol) $(C_6H_5)_3GeBr$

Ausbeute: ca. 7o %

$C_{2o}H_{2o}GeO_2S$ (397,o3)

ber. C 6o,5o H 5,o3 S 8,o7

gef. C 6o,79 H 5,29 S 8,31

1.3.7. $(C_6H_5)_3Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)$

Die Darstellung erfolgt nach Vorschrift 1.2.

Ansatz: 0,36 g (1,36 mMol) $Ag(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)$

0,52 g (1,36 mMol) $(C_6H_5)_3GeBr$

Ausbeute: ca. 9o %

$C_{25}H_{22}GeO_2S$ (458,65)

ber.	C	65,35	H	4,79	S 6,98
gef.	C	65,62	H	5,1o	S 6,94

Mol.-Gew. 46o (massenspektroskopisch bezogen auf ^{74}Ge)

2. Diorganogermaniumdisulfinsäureester

2.1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von Diorganogermaniumdisulfinsäureestern

1o-2o mMol des betreffenden Silbersalzes werden in ca. 5o ml THF aufgeschlämmt. Hierzu tropft man langsam unter gutem Rühren die entsprechende Menge Diorganogermaniumdihalogenid in 5-1o ml THF. Nach beendeter Zugabe wird noch gerührt und anschließend das Reaktionsgemisch mit einer D4-Fritte (mit Glaswolle dicht belegt) filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 5 ml Lösung eingeengt, mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt und abgekühlt. Die ausgeschiedene farblose Substanz wird mit einer D3-Fritte filtriert und im Hochvakuum getrocknet. $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ läßt sich nur bei -1o bis -2o° in kristalliner Form abfiltrieren.

2.1.1. $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$

Ansatz: 2,95 g (15,77 mMol) AgO_2SCH_3
1,26 g (7,88 mMol) $(CH_3)_2GeCl_2$

Reaktionszeit: 1,5 Stunden

$C_4H_{12}GeO_4S_2$ (26o,85)

ber.	C	18,41	H	4,63	S 24,58
gef.	C	18,96	H	5,o7	S 24,29

Mol.-Gew. 327 (osmometr. in CCl_4)

2.1.2. $(CH_3)_2Ge(O_2SC_6H_5)_2$

Ansatz: 2,85 g (11,46 mMol) $AgO_2SC_6H_5$
o,99 g (5,73 mMol) $(CH_3)_2GeCl_2$

Reaktionszeit: 1,7 Stunden

$C_{14}H_{16}GeO_4S_2$ (384,99)

ber.	C	43,67	H	4,18	S 16,65
gef.	C	43,8o	H	4,52	S 16,29

2.1.3. $(CH_3)_2Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)_2$

Ansatz: 2,o g (7,6 mMol) $Ag(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)$
o,6 g (3,8 mMol) $(CH_3)_2GeCl_2$

Reaktionszeit: 1,5 Stunden

$C_{16}H_{2o}GeO_4S_2$ (413,o5)

ber.	C	46,52	H	4,88	S 15,52
gef.	C	46,64	H	5,o7	S 15,71

Mol.-Gew. 431 (osmometr. in CCl_4)

2.1.4. $(C_6H_5)_2Ge(O_2SCH_3)_2$

Ansatz: 4,13 g (22,o mMol) AgO_2SCH_3
3,28 g (11,o mMol) $(C_6H_5)_2GeCl_2$

Reaktionszeit: 1,5 Stunden

$C_{14}H_{16}GeO_4S_2$ (384,99)

ber.	C	43,67	H	4,18	S 16,65
gef.	C	43,24	H	4,68	S 16,25

2.1.5. $(C_6H_5)_2Ge(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)_2$

Ansatz: 1,79 g (6,82 mMol) $Ag(p\text{-}O_2SC_6H_4CH_3)$

1,oo g (3,41 mMol) $(C_6H_5)_2GeCl_2$

Reaktionszeit: 2 Stunden

$C_{26}H_{24}GeO_4S_2$ (537,19)

ber.	C	58,13	H	4,5o	S 11,91
gef.	C	56,38	H	2,88	S 11,62

Mol.-Gew. 54o (osmometr. in $CHCl_3$)

3. Organogermaniumtrisulfinsäureester

3.1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Organogermaniumtrisulfinsäureester

1o-2o mMol des betreffenden Silbersalzes werden in ca. 5o ml THF suspendiert. Nach kurzer Zeit tropft man hierzu langsam (!) die entsprechende Menge Organogermaniumtrichlorid (frisch destilliert) in 25 ml THF gelöst, wobei AgCl ausfällt. Nach beendeter Zugabe wird noch 15-2o Stunden gerührt. Schließlich filtriert man von unlöslichen Feststoffen ab (D4 mit Glaswolle). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt der farblose Ester zurück, der in der Tiefkühltruhe nur kurze Zeit aufbewahrt werden kann.

3.1.1. $CH_3Ge(O_2SCH_3)_3$

Ansatz: 4,2o g (22,53 mMol) AgO_2SCH_3
1,32 g (6,79 mMol) CH_3GeCl_3

Reaktionszeit: 19 Stunden

Ausbeute: 63 %

$C_4H_{12}GeO_6S_3$ (324,92)

ber.	C	14,78	H	3,72	S 29,6o
gef.	C	15,17	H	3,88	S 29,57

3.1.2. $C_6H_5Ge(O_2SCH_3)_3$

Ansatz: 3,91 g (2o,9 mMol) AgO_2SCH_3
1,78 g (6,9 mMol) $C_6H_5GeCl_3$

Reaktionszeit: 16 Stunden

$C_9H_{14}GeO_6S_3$ (386,98)

ber.	C	27,93	H	3,64	S 24,85
gef.	C	27,43	H	3,98	S 24,57

Mol.-Gew. 323 (osmometr. in CH_2Cl_2)

3.1.3. $C_6H_5Ge(O_2SC_2H_5)_3$

Ansatz: 1,73 g (8,62 mMol) $AgO_2SC_2H_5$
o,73 g (2,87 mMol) $C_6H_5GeCl_3$

Reaktionszeit: 16 Stunden

$C_{12}H_{2o}GeO_6S_3$ (429,o6)

ber.	C	33,59	H	4,69	S 22,42
gef.	C	33,46	H	4,8o	S 21,94

Mol.-Gew. 443 (osmometr. in CH_2Cl_2)

4. Versuche zur Darstellung von Germaniumtetrasulfinsäureestern

Die Versuchsdurchführung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 3.1. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Tab. 25. Ansätze zur Darstellung von Germaniumtetrasulfinsäureestern.

Versuch	Silbersalz		$GeCl_4$		Lösungsmittel	Reaktionszeit	Analyse
	(g)	(mMol)	(g)	(mMol)	(ml)	(Stdn.)	Gef. %
	AgO_2SCH_3				THF		
1.	5,03	26,89	1,02	4,75	75	42	28,17 S 5,25 Cl
2.	4,1o	21,92	o,94	4,38	7o	76	29,85 S 3,21 Cl
	$AgO_2SC_2H_5$						
1.	5,38	26,76	1,43	6,69	5o	18	24,39 S
2.	3,o6	15,22	o,8o	3,72	5o	24	23,7o S

5. Versuche zur SO_2-Einschiebung in Tetraorganogermane

Allgemeine Vorschrift: Das betreffende Organogerman wird in einem Einschlußrohr (5o ml Inhalt) vorgelegt und etwa 2o ml SO_2 unter Ausschluß von Feuchtigkeit aufkondensiert. Nach beendeter Reaktionszeit erhält man nach Abdampfen des SO_2 das Ausgangsprodukt unverändert zurück. Identifizierung des Reaktionsproduktes erfolgt IR-spektroskopisch.

Tab. 26. Ansätze zu den Versuchen der SO_2-Einschiebung in Organogermaniumverbindungen.

Versuch	Organogerman	Ansatz (g)	Ansatz (mMol)	Katalysator	Ansatz (g)	Ansatz (mMol)	Reaktionszeit (Stdn.)	Reaktionstemperatur (°C)
1	$(C_2H_5)_4Ge$	1,88	1o,oo	2,2'-Bipyridyl	1,56	1o,oo	48	9o
2	$(C_6H_5)_4Ge$	1,9o	5,oo	Pyridin	o,79	1o,oo	48	8o
3	$(C_6H_5)_4Ge$	o,91	2,39	BF_3-Spuren	-	-	72	9o
4	$(C_6H_5)_4Ge$	o,43	1,13	$TiCl_4$-Spuren	-	-	48	9o
5	$(CH_3)_3Ge(p\text{-}C_6H_4CH_3)$	1,oo	4,79	-	-	-	29	6o
6	$(C_6H_5)_3GeBr$	o,38	1,oo	-	-	-	15	11o

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Abhandlung befaßt sich mit der Darstellung und Charakterisierung von Mono-, Di- und Trisulfinsäurederivaten des Kohlenstoffs, Siliciums und insbesondere Germaniums, sowie mit ausführlichen massen-, ^{1}H-NMR-, IR- und Ramanspektroskopischen Untersuchungen dieser Verbindungen. Man erhält sie grundsätzlich nicht durch SO_2-Einschiebung in die betreffende Element-IVa-Kohlenstoff-Bindung, wie dies bei zinn- und bleiorganischen Verbindungen in vielen Fällen gezeigt werden konnte, sondern ausschließlich durch Umsetzung der entsprechenden Organo-IVa-Element-Halogenide mit wasserfreien Silbersulfinaten gemäß der allgemeinen Gleichung:

$$R_nElX_{4-n} + (4-n)AgO_2SR' \xrightarrow[THF]{20^\circ} R_nEl(O_2SR')_{4-n} + (4-n)AgCl$$

n = 3:	El = C, Ge	X = Br	El = Si	X = Cl	R = R' = CH_3
	El = C, Si	X = Cl	El = Ge	X = Br	R = R' = C_6H_5
	El = Ge	X = Br	R = CH_3	R' = C_6H_5	
			R = C_2H_5	R' = C_2H_5, C_6H_5, p-$CH_3C_6H_4$	
			R = C_6H_5	R' = CH_3, C_2H_5, p-$CH_3C_6H_4$	
n = 2:	El = Ge	X = Cl	R = CH_3	R' = CH_3, C_6H_5, p-$CH_3C_6H_4$	
			R = C_6H_5	R' = CH_3, p-$CH_3C_6H_4$	
n = 1:	El = Ge	X = Cl	R = CH_3	R' = CH_3	
			R = C_6H_5	R' = CH_3, C_2H_5	

Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

Die erstmals dargestellten Triorgano-Element-IVa-Sulfin-

säurederivate, R_3ElO_2SR, erweisen sich mit Ausnahme des schon bekannten Triphenylmethylphenylsulfons aufgrund der Massen-, ^1H-NMR-, IR- und Ramanspektren als oxydations- und feuchtigkeitsempfindliche Sulfinsäureester, in denen der RSO_2^--Rest über nur ein Sauerstoffatom an das Zentralatom geknüpft ist. Die Organoreste umgeben die Koordinationszentren, welche insgesamt pseudotetraedrisch konfiguriert sind, trigonal-pyramidal. Im Gegensatz hierzu stellen die Monosulfinate des Zinns R_3SnO_2SR fünffach koordinierte O,O'-Komplexe dar, in denen das Zinnatom trigonal-planar von den drei Organoresten umgeben ist. In axialer Position befinden sich die intermolekular verknüpfenden Sauerstoffatome.

Vergleichende ^1H-NMR-spektroskopische Untersuchungen aller Verbindungen des Typs $(CH_3)_3ElO_2SCH_3$ (El = C, Si, Ge, Sn, Pb) führen zu einem interessanten Zusammenhang bezüglich der Bindungsverhältnisse zwischen Gruppe IVa-Element und dem daran gebundenen Sauerstoffatom der Sulfinsäuregruppierung. Danach sind zwischen Sauerstoff und Silicium erhebliche $p_\pi - d_\pi$-Doppelbindungsanteile zu berücksichtigen, welche auf Wechselwirkungen von besetzten p-Orbitalen des Sauerstoffs mit unbesetzten d-Orbitalen des Siliciums zurückzuführen sind. Unter Vernachlässigung der Elektronegativitätsunterschiede läßt sich folgende Abstufung der IVa-Elemente (mit Ausnahme von Kohlenstoff) bezüglich ihrer $p_\pi - d_\pi$-Wechselwirkung zwischen nichtbindendem Elektronenpaar und unbesetztem d-Orbital des Zentralatoms treffen:

$$Si \gg Sn > Ge \gg Pb$$

Ferner ergibt sich durch den linearen Anstieg der τ-Werte der $CH_3SO_2^-$-Protonen vom Silicium zum Blei hin eine zunehmende Polarität der Metall-Sauerstoff-Bindung. Vergleiche mit den entsprechenden Sulfonsäurederivaten des Siliciums, Germaniums und Zinns bestätigen diese Ergebnisse.

Auch die bisher noch unbekannten Diorganogermaniumdisulfinsäureester erweisen sich als sehr hydrolyse- und oxydationsempfindlich. Der Prototyp dieser Verbindungsklasse $(CH_3)_2Ge(O_2SCH_3)_2$ wird eingehend massen-, ^{1}H-NMR-, IR- und Ramanspektroskopisch geprüft. Es handelt sich um einen Ester mit vierfach koordiniertem Germanium, in dem die $CH_3SO_2^-$-Gruppe über nur ein Sauerstoffatom an das Germanium geknüpft ist. Im Gegensatz hierzu liegt $(CH_3)_2Sn(O_2SCH_3)_2$ polymer mit einer O,O'-Verknüpfung der Sulfinato-Reste vor, so daß zwangsläufig eine pseudooktaedrische Konfiguration resultiert.

Bei den Organogermaniumtrisulfinsäureestern, von denen aus sterischen Gründen nur mehr die aliphatischen Sulfinsäurederivate zugänglich sind, handelt es sich um extrem hydrolyse- und oxydationsempfindliche kristalline Verbindungen, deren Löslichkeit im Gegensatz zu den Mono- und Disulfinsäureestern in organischen Solventien eingeschränkt ist. Hervorzuheben ist ihre thermische Labilität. Ihre Massen-, ^{1}H-NMR-, IR- und Ramanspektren werden eingehend untersucht.

Die lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Substitutionsgrad in den Verbindungen $(CH_3)_xGe(O_2SCH_3)_{4-x}$ (x = 1, 2, 3) wird diskutiert.

Versuche zur Darstellung von Tetrasulfinsäureestern sind in keinem Falle erfolgreich verlaufen, was vermutlich auf sterische Gründe und die mittlere Oxydationsstufe des Schwefels zurückzuführen ist. Je höher der Substitutionsgrad ist, umso mehr beobachtet man die Neigung zu Disproportionierungsreaktionen des Sulfinsäurerestes.

LITERATURVERZEICHNIS

1) R.Otto und A.Rösing, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18, 2506 (1885).

2) R.Otto und A.Rösing, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25, 230 (1892).

3) R.Otto, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26, 308 (1893); 26, 430 (1893).

4) A.Rosenheim und L.Singer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 2152 (1904).

5) H.Phillips, J. Chem. Soc.[London] 1925, 2552.

6) S.Sugden, J.B.Reed und H.Wilkins, J. Chem. Soc.[London] 1925, 1525.

7) J.v.Braun und K.Weissbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 2836 (1930).

8) F.Arndt und A.Scholz, Liebigs Ann. Chem. 510, 70 (1934).

9) K.Ziegler und A.Wenz, Liebigs Ann. Chem. 511, 109 (1934).

10) H.Bredereck, E.Bäder und G.Höschele, Chem. Ber. 87, 784 (1954).

11) S.Detoni und D.Hadzi, J. Chem. Soc.[London] 1955, 3163.

12) G.Frankland und A.Lawrance, J. Chem. Soc.[London] 1879, 130; 1879, 244.

13) M.Pang und E.J.Becker, J. Org. Chem. 29, 1948 (1964).

14) L.Sechser, Dissertation, Universität Würzburg 1967.

15) W.P.Neumann, H.Lind und G.Alester, Chem. Ber. 101, 2845 (1968).

16) R.C.Edmondson und M.J.Newlands, Chem. Comm. 1968, 1219.

17) R.F.Bryan und A.R.Manning, Chem. Comm. 1968, 1220.

18) W.Kitching, C.W.Fong und A.J.Smith, J. Amer. Chem. Soc. 91, 767 (1969).

19) G.Vitzthum, U.Kunze und E.Lindner, J. Organometal. Chem. 21, P 38 (1970).

20) C.W.Fong und W.Kitching, J. Organometal. Chem. 22, 95 (1970); 22, 107 (1970).

21) E.Lindner und U.Kunze, J. Organometal. Chem. 23, C 53 (1970).

22) E.Lindner, U.Kunze, G.Ritter und A.Haag, J. Organometal. Chem. 24, 119 (1970).

23) E.Lindner, U.Kunze, G.Vitzthum, G.Ritter und A.Haag, J. Organometal. Chem. 24, 131 (197o).

24) E.Lindner und U.Kunze, Z. Naturforsch. B 26, 164 (1971).

25) E.Lindner, U.Kunze und J.Koola, J. Organometal. Chem. 31, 59 (1971).

26) U.Kunze, E.Lindner und J.Koola, J. Organometal. Chem. 38, 51 (1972).

27) U.Kunze, E.Lindner und J.Koola, J. Organometal. Chem. 4o, 327 (1972).

28) U.Kunze, E.Lindner und J.Koola, J. Organometal. Chem. 55, 267 (1973).

29) U.Kunze, E.Lindner und J.Koola, J. Organometal. Chem. 57, 319 (1973).

3o) R.Gelius, Z. Anorg. Allg. Chem. 349, 22 (1967).

31) F.Huber und F.-J.Padberg, Z. Anorg. Allg. Chem. 351, 1 (1967).

32) U.Stahlberg, R.Gelius und R.Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 23o (1967).

33) C.W.Fong und W.Kitching, J. Organometal. Chem. 21, 365 (197o).

34) D.Wittenberg, T.C.Wu und H.Gilman, J. Org. Chem. 23, 1898 (1958).

35) A.Berger (General Electric) U.S. Pat. 3 483 241 (9.12.69).

36) W.Kitching und C.W.Fong, Organometal. Chem. Rev. A 5, 281 (197o).

37) J.Dubac und P.Mazerolles, C.R. Acad. Sci. Ser. t 267 C, 411 (1968).

38) J.Dubac, P.Mazerolles, M.Joly, W.Kitching, C.W.Fong und W.A.Atwell, J. Organometal. Chem. 25, C 2o (197o).

39) J.Dubac, P.Mazerolles, M.Joly, W.Kitching, C.W.Fong und W.A.Atwell, J. Organometal. Chem. 34, 17 (1972).

40) J.Dubac, P.Mazerolles, B.Serres und M.Joly, C.R. Acad. Sci. Ser. t 275 C, 1049 (1972).

41) K.Schardt, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1972.

42) F.A.Cotton und G.Wilkinson, Anorganische Chemie, 2. deutsche Aufl., S. 426, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1970.

43) L.Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. deutsche Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1968.

44) F.Glockling, The Chemistry of Germanium, Academic Press Inc. (London) Ltd., 1969.

45) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. IX, 4. Aufl. S. 304, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.

46) G.Vitzthum und E.Lindner, Angew. Chem. 83, 315 (1971).

47) E.Lindner und K.Schardt, J. Organometal. Chem. 50, C 33 (1973).

48) E.Lindner und K.Schardt, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.

49) E.Lindner und K.Schardt, J. Organometal. Chem. 44, 111 (1972).

50) M.Schmidt und I.Ruidisch, Z. Anorg. Allg. Chem. 311, 331 (1961).

51) C.S.Marvel und R.S.Johnson, J. Org. Chem. 13, 882 (1948).

52) R.Hallensleben, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 2789 (1903).

53) H.Schmidbaur, L.Sechser und M.Schmidt, J. Organometal. Chem. 15, 77 (1968).

54) H.Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer Verlag, 1965.

55) D.Ginderow und M.M.Huber, C.R. Acad. Sci. Ser. t 274 C, 1919 (1972).

56) H.A.Szymanski, Interpreted Infrared Spectra, Bd. 1 und Bd. 2, Plenum Press, New York, 1964.

57) R.J.Cross und F.Glockling, J. Organometal. Chem. 3, 146 (1965).

58) H.Schmidbaur, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2336 (1963).

59) E.Lindner und K.Schardt, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.

6o) W.Metlesics und H.Zeiss, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3321 (196o); 82, 3324 (196o).

61) J.W.Anderson, G.K.Barker, A.F.Clark, J.E.Drake und R.T.Hemmings, Spectrochim. Acta A 3o, 1o81 (1974).

62) J.E.Griffiths, Spectrochim. Acta 2o, 1335 (1964).

63) E.Lindner und D.Frembs, J. Organometal. Chem. 49, 425 (1973).

64) E.Lindner und K.Schardt, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.

65) H.H.Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2371 (1952).

66) M.Schmidt, C.Blohm und G.Jander, Angew. Chem. A 59, 233 (1947).

67) E.W.Abel und D.B.Brady, J. Organometal. Chem. 11, 145 (1968).

68) J.R.Aronson und J.R.Durig, Spectrochim. Acta 2o, 219 (1964).

69) Organikum, 6. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1967.

7o) R.H.Fish und H.G.Kuivila, J. Org. Chem. 31, 2445 (1966).

71) M.Wieber, C.D.Frohning und M.Schmidt, J. Organometal. Chem. 6, 427 (1966).

72) D.L.Tabern, W.K.Orndorff und L.M.Dennis, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2o39 (1925).

73) F.Glockling und K.A.Hooton, Inorg. Synth. 8, 31 (1966).

74) C.Eaborn und K.C.Pande, J. Chem. Soc.[London]196o, 32oo.

75) C.A.Kraus und L.S.Forster, J. Amer. Chem. Soc. 49, 457 (1927).

76) Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 39. Aufl., S. 297, Verlag de Gruyter, Berlin, 1959.

77) C.A.Kraus und R.Rosen, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2746 (1925).

78) D.Langner, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1971.

79) W.Schöninger, Mikrch. Acta 1955, 128; 1956, 869.

LEBENSLAUF

Konrad Schardt

geboren am 18. September 1945 in Michelau/Ofr. als Sohn des Kaufmanns Reinhold Schardt und seiner Ehefrau Berta, geb. Spitzenpfeil.

Schulbildung

1951 - 1955 Volksschule in Michelau

1955 - 1964 Oberrealschule in Lichtenfels

Reifezeugnis vom 22. Juli 1964

Wehrdienst

vom 1. Oktober 1964 - 31. März 1966 in Bayreuth/Ofr.

Studium

Ab Sommersemester 1966 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Diplomchemiker-Vorexamen 28. November 1968

Diplomchemiker-Hauptexamen im Januar 1971

Diplomarbeit vom März 1971 - Januar 1972 " Über Sulfinsäurederivate von Triorganosilicium- und -germaniumverbindungen ".

Die vorliegende Dissertation wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Eberhard-Karls-Universität Tübingen vom Februar 1972 - Mai 1974 angefertigt.

Meine akademischen Lehrer waren:

H. Behrens, H. J. Bestmann, K. Brodersen, W. Brune, J. Ellermann, W. L. Fischer, R. Fleischmann, H. Göhr, G. Hesse, H. Hofmann, W. Jaenicke, E. Lindner, A. Maercker, G. Thiele, G. Wedler.